I.

Ueber Kondensationen der Alkylpyridine mit Aldehyden.

II.

Ueber die Reaktionsfähigkeit von ω-Bromstyrol und 1-Phenyl-3-brompropan gegen Magnesium und einige Kondensationsprodukte.

Inaugural-Dissertation

ACAD. MED. BAS. BIBL.

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Universität Basel

eingereicht

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Heinrich Proske

aus Lipine (Schlesien).

Breslau
Druck von H. Fleischmann
1910.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. **R. Nietzki** und Dr. **H. Rupe**.

Basel, den 13. Juli 1910.

Prof. **A. Hagenbach**
Dekan.

Meinem lieben Vater

in herzlicher Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0027

Teil I vorliegender Arbeit wurde im Landwirtschaftlich-Technologischen Institut der Kgl. Universität Breslau unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. B. Ahrens begonnen und nach dessen Erkrankung selbständig fortgeführt.

Teil II wurde im Chemischen Institut der Universität Basel unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe ausgeführt.

Es sei mir gestattet meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Prof. Dr. F. B. Ahrens

und

Herrn Prof. Dr. H. Rupe

für die Anregung zu vorliegender Arbeit, für das Interesse an derselben, und für das mir in hohem Masse erwiesene Wohlwollen herzlichst zu danken.

Teil I.

a. Theoretischer.

Die Kenntnis der verschiedenen heilkräftigen oder giftigen Pflanzenstoffe lässt sich bis in die frühesten Zeiten verfolgen. Schon in den ältesten Ueberlieferungen werden Pflanzensäfte erwähnt, denen zum Teil wunderbare Wirkungen zugeschrieben wurden.

So kannten z. B. die Indianer in der Provinz Loxa schon lange bevor die Spanier Peru eroberten (1526) die fieberstillende Eigenschaft der Chinarinde. Diese gelangte durch die Spanier nach Europa, aber erst lange Zeit nach ihrem Bekanntwerden wurden die chemischen Eigenschaften derselben erforscht. Zwar hatte schon im Jahre 1746 der Graf de la Garaye in seiner „Chymie hydraulique pour extraire les sels essentiels des végétaux, animaux et mineraux avec l'eau pur" angegeben, wie man aus den Arzneistoffen kräftige Extrakte darstellen könne, und hatte hierbei das aus dem Chinaextrakte sich absetzende Salz, das Chinasalz erhalten.

Im Jahre 1785 untersuchte S. Fr. Hermstädt[1]) dasselbe, und glaubte, es bestehe aus Kalk und einer vegetabilischen Säure, der Weinsäure. Aber erst durch die Untersuchungen von F. Chr. Hofmann[2]) und von Vauquelin[3]) wurde die aus diesem Salz isolierte Säure näher bekannt, und als Chinasäure bezeichnet.

[1]) Crell' Ann. (1784) 2_{334} u. (1785) 1_{115}.

[2]) Ibid. (1790) 2_{314}.

[3]) Ann. Chim. 59_{162}.

Fast gleichzeitig beschrieb A. François de Fourcroy[1]) einen andern Bestandteil der Chinarinde, welchen Vauquelin[2]) 1809 in reinerer Form erhalten, und von Gomes[3]) 1811 als Cinchonin bezeichnet wurde. Die basische Natur desselben erkannte man noch nicht.

In diese Zeit fällt auch die Erforschung des Opiums, dessen eigentümliche, berauschende Wirkung man schon im Altertum kannte. Theophrast kannte das Opium unter dem Namen Mekonion, Dioskorides und Plinius beschrieben auch die Gewinnung, und man unterschied das Opos, (daher sein Name Opium), den eingetrockneten Milchsaft der Mohnkapsel, woraus es bekanntlich gewonnen wird, von einem minder wirkenden Extrakt der Pflanze dem Mekoneion.

Die erste chemische Arbeit über das Opium ist dem Apotheker Derosne[4]) zu danken, der kaum 23 Jahre alt, in Paris (1803) ein Salz darstellte, das die gleichen physiologischen Wirkungen hatte wie das Opium. Unabhängig von dem französischen Chemiker führte ein deutscher Apotheker Fr. W. Sertürner in Einbeck[5]) Untersuchungen über das Opium aus. Im Laufe seiner ersten Untersuchungen (1805—1806) lernte er neben der Mekonsäure auch das von Derosne entdeckte Morphin kennen. Im Gegensatz zu Letzterem, welcher auch die ihm aufgefallenen basischen Eigenschaften des Morphins erwähnt, betont Sertürner, dass dieses, das „principium somniferum", wie er es nannte, seine alkalischen Eigenschaften nicht der Beimengung von Alkalien verdanke, sondern, dass diese Eigenschaften charakteristisch für dasselbe seien[6]).

Durch die Abhandlung Sertürner's[7]) „Ueber das Morphium, eine neue salzfähige Grundlage und die

---

[1]) Ibid. 8.113 u. 9.7.

[2]) Ibid. 59.130 u. 162.

[3]) Memorias da Academia Real das sciencias de Lisboa. Bd. 3.

[4]) Ann. Chim. 45.257.

[5]) Trommsdorff's I. d. Pharm. 13,1.234; 14,1.47. 20,1.99.

[6]) Ibid. 14.1.92 u. 93.

[7]) Gilbert's Ann. d. Phys. 55,56.

Mekonsäure als Hauptbestandteil des Opiums", in welcher derselbe das Morphium für ein wahres Alkali erklärte, das sich dem Ammoniak zunächst anschliesse, wurde die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Auf- und Untersuchung der Pflanzenbasen gelenkt, und in erster Linie gebührt Joseph Pelletier und Caventou das Verdienst um die Förderung der Alkaloidchemie. Die Entdeckungen des Strychnins, des Veratrins, des Brucins und des Chinins in den Jahren 1818—20 durch diese Gelehrten, sowie des Piperins 1819 durch Oerstedt, des Nikotins 1828 durch Posselt und Reimann, des Atropins durch Meissner 1831 u. a. m. folgten rasch aufeinander.

Die natürliche Folge dieser Forschungen war die Aufstellung verschiedener Theorien über die Ursache des basischen Verhaltens dieser Körper. Während man seit langer Zeit wusste, dass bestimmte einfache Beziehungen zwischen dem Sauerstoffgehalt der anorganischen Basen und ihrer Basicität bestehen, lehrte die Entdeckung sauerstofffreier Alkaloide, dass der ihnen eigentümliche Charakter durch eine andere Ursache bedingt sein müsse.

Schon Sertürner hatte in seiner oben citierten Abhandlung darauf hingewiesen, dass dieses Alkali dem Ammoniak zunächst sich anschliesse, und Liebig sprach es zuerst aus, dass die basischen Eigenschaften der Alkaloide durch ihren Stickstoff bedingt seien. Es sollte nach seiner Ansicht in den organischen Basen das Amid NH_2 mit einem organischen Radikal verbunden sein; während Berzelius lehrte, diese Basen enthielten Ammoniak gepaart mit einem organischen Oxyde, oder mit einem Kohlenwasserstoff.

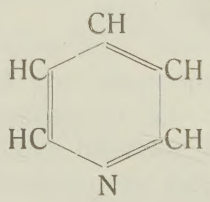
Der Streit, der sich hierüber erhob, wurde durch die klassischen Untersuchungen von A. Wurtz und A. W. v. Hofmann über die Darstellung organischer Basen entschieden. Sie begründeten dadurch die jetzt allgemein anerkannte Lehre, dass alle organischen Basen, und also auch die natürlichen Alkaloide, Abkömmlinge des Ammoniaks seien, von welchem dieselben durch Vertretung

eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste sich ableiteten.

Im Jahre 1879 erkannte A. Wischnegradsky, dass die meisten Alkaloide mehr oder weniger zusammengesetzte Derivate zweier besonderen (Pyridin und Chinolin) Atomgruppen bilden. W. Königs wies in seiner Schrift „Studien über die Alkaloide“ [1]) darauf hin, dass ein grosser Teil der Pflanzenbasen als Endprodukt ihrer Zersetzung das von Anderson im Jahre 1851 aus dem Dippelöl isolierte Pyridin geben; und er unterscheidet danach diejenigen Pflanzenbasen, welche als Pyridinabkömmlinge anzusehen sind, von denen, welche zum Pyridin in keiner Beziehung stehen wie z. B. das Caffëin und das Theobromin, die bekanntlich Harnstoffderivate sind. Er versteht unter Alkaloiden diejenigen in den Pflanzen vorkommenden organischen Basen, welche Pyridinderivate sind.

Diese Definition hat immer allgemeinere Anerkennung gefunden, und stimmte selbst auf Pflanzenbasen wie das Atropin und Coniin deren Zusammengehörigkeit mit Pyridin Königs nur vermutete.

Wie Kékulé 1865 durch seine scharfsinnige Benzoltheorie die Konstitution des Benzols und seiner Derivate erklärte, begründete Körner 1869 eine der Kékulé'schen Hypothese vollkommen analoge über die Konstitution des Pyridins. Er fasste dasselbe als ein Benzol auf, in welchem eine CH Gruppe durch den dreiwertigen Stickstoff ersetzt worden ist, und gab ihm folgende Konstitutionsformel:



[1]) München 1880.

Durch diese Erkenntnis gewann die Pyridinforschung eine feste, theoretische Grundlage, und das Pyridin nebst seinen Homologen wurden die Muttersubstanz eines grossen Teiles der in den Pflanzen auftretenden Verbindungen.

Die Pyridinbasen entstehen bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanz. Sie finden sich daher besonders reichlich in dem Knochen- oder Tieröl, und sind ein nie fehlender Bestandteil des Steinkohlenteers. Das Tieröl ist das Produkt der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Abfallstoffe, wie Häute, Blut, Hufe und Knochen. Wie schon oben erwähnt, hatte Thomas Anderson im Jahre 1851, als er Untersuchungen über Produkte der trockenen Destillation der Knochen[1]) ausführte, 3 Basen isoliert, deren eine er Pyridin, erinnernd an ihre Entstehung durch Hitze, deren andere er Lutidin benannte, weil sie mit dem Toluidin isomer war. Den in den höheren Destillaten sich findenden Basen gab er den Namen Collidin. Bei einem Versuch aus dem Steinkohlenteer, das schon durch Runge bekannte Pyrrol zu isolieren, erhielt Anderson neben diesem eine Base, die von ihm Pikolin (von Pix, Teer abgeleitet) genannt wurde.

Mit der Frage: „Wie entstehen die Pyridinbasen bei der trockenen Destillation der Knochen?“ beschäftigten sich eingehend Weidel und Ciamician[2]). Die beiden Forscher nehmen an, dass die Entfettung der hierzu verwandten Knochen mittels Schwefelkohlenstoff oder Petroleumbenzin vielleicht nur unvollkommen gelingt, weil die Knochensubstanz im Stande ist, mit dem Fett eine lose Verbindung einzugehen. Das in den Knochen restierende Fett setzt sich bei der trockenen Destillation zu Fettsäurenitrilen um. Den Vorgang könnte man sich folgendermassen denken:

---

[1]) Ann; $60_{,98}$; $70_{,32}$; $80_{,44}$; $94_{,858}$; $105_{,825}$.

[2]) Ber. $13_{,83}$.

Die Fette zerfallen beim Erhitzen in Glycerin, das seinerseits wieder zu weiteren secundären Umsetzungen Veranlassung gibt, und in die Fettsäuren. Diese setzen sich mit den durch Zerfall des Leims und der Knorpelsubstanz entstehenden Ammoniak bei der hohen Temperatur zu Amiden bez. Nitrilen um:

Säureamid

1) $C_nH_{2n}O_2 + NH_3 = C_nH_{2n+1}.NO + H_2O$

2) $C_nH_{2n+1}NO = C_nH_{2n-1}.N + H_2O$

Die Entstehung des Ammoniaks, ebenso die des Methylamins und anderer homologer Fettbasen ist auf den Zerfall der Leimsubstanz zurückzuführen[1]). Indem aber das aus den Fetten ausgeschiedene Glycerin unter Wasserabspaltung in Akroleïn umgewandelt wird, gibt es durch den Zusammentritt dieses letzteren mit dem Ammoniak bez. den primären Aminen zur Bildung der Pyridinbasen Veranlassung.

Diese Annahme wurde durch folgende Synthesen gestützt:

A. v. Baeyer[2]) erhielt beim Erhitzen von Akroleïnammoniak die schon von Hübner und Geuther[3]) (1859) beobachteten basischen Produkte, die von Claus[4]) weiter untersucht, aber erst von Baeyer[5]) aufgeklärt, und als β Pikolin, ein Methylpyridin, erkannt wurden. Der Vorgang war folgendermassen:

$$C_6H_9NO = C_6H_7N + H_2O$$

Dass aus Glycerin und einem primären Amid, dem Acetamid, bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, wie P_2O_5 eine Pyridinbase entsteht, bewies Zanoni durch seine Synthese[6]). Hesekiel[7]) untersuchte diese

[1]) Weidel. Ber. 13.65.

[2]) Ann. 155,281.

[3]) Ibid. 114,45.

[4]) Ann. Suppl. 2,184. u. Ann. 130,185

[5]) Ann. 155,281.

[6]) Ber. 15.528 Ref.

[7]) Ber. 18,910 u. 3091.

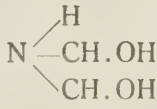
Reaktion näher, und nimmt an, dass das Acetamid hierbei nur ais Ammoniakquelle dient.

Er unterscheidet folgende Stadien bei der Reaktion:

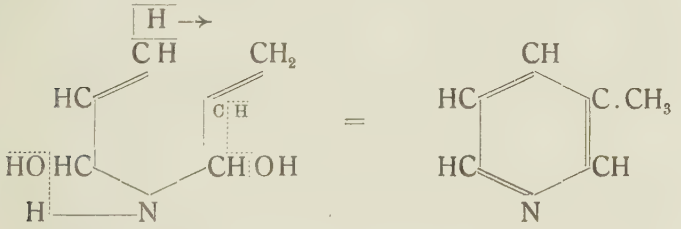
1) Zunächst wirkt das Phosphorsäureanhydrid wasserentziehend auf das Glycerin und bildet dadurch Akroleïn.

$$C_3H_8O_3 - 2H_2O = CH_2 : CH.CHO$$

2) Sodann vereinigen sich 2 Mol. Akroleïn mit 1 Mol. Ammoniak zu einem hypothetischen Zwischenprodukt:



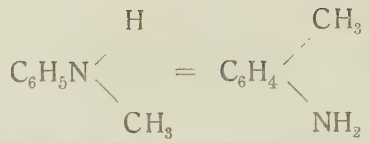
und dieses geht 3) unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser und gleichzeitiger Umlagerung eines Wasserstoffatoms in Pikolin und zwar in β Pikolin über:



Es verläuft diese Reaktion analog der Baeyer'schen Synthese, und da das hierbei entstehende Pikolin bei der Oxydation Nikotinsäure bildet, so muss es das β Methylpyridin sein.

Bedeutend wichtiger für die Alkaloidforschung war die Entdeckung Ladenburg's[1]) dass die Homologen des Pyridins mittelst einer allgemein gültigen Reaktion erhalten werden können, nämlich durch Erhitzen der Pyridinalkylhaloide, $C_5H_5N.C_xH_yX$, auf höhere Temperaturen. In ähnlicher Weise, wie beim Erhitzen der alkylierten aromatischen Basen nach A. W. v. Hofmann eine Wanderung der Alkylgruppen vom Stickstoff in den aromatischen Kern eintritt, z. B.:

[1]) Ber. 16, 1410 u. 2059.



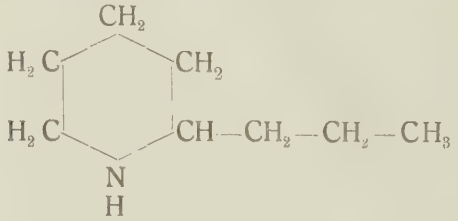
treten hier die Alkylgruppen vom Stickstoff in den Pyridinkern ein, z. B.:

$$C_5H_5N.C_xH_yI = C_5H_4C_xH_y.N.HI$$

Dabei entstehen gewöhnlich 2 Produkte, das α- und das γ-Derivat des Pyridins. Mit ersterem beschäftigte sich hauptsächlich Ladenburg und seine Schüler mit letzterem F. B. Ahrens und seine Schüler.

Ladenburg vermutete, dass man durch Einwirkung aliphatischer und aromatischer Aldehyde auf α und γ alkylierte Pyridine eine Reihe neuer Pyridinbasen erhalten könnte, und studierte eifrig diese Reaktionen, die er Kondensationen nannte. Je nachdem die Körper direkt oder unter Wasseraustritt mit einander reagierten, nannte er die Kondensationsprodukte Alkine oder Stilbazole.

Durch Kondensation von α Pikolin mit Paraldehyd unter Wasserabspaltung gelangte Ladenburg[1]) zum α Allylpyridin, das er in absolut alkoholischer Lösung der Reduktion mit metallischem Natrium unterwarf, wobei das α Allylpyridin unter Aufnahme von 8 Atomen Wasserstoff in das α Propylpiperidin überging.



Dem genannten Forscher ist es somit geglückt, das erste Alkaloid, das Coniin $C_8H_{17}N$, synthetisch darzustellen; es unterschied sich vom natürlichen Coniin nur

[1]) Ber. 22,2583.

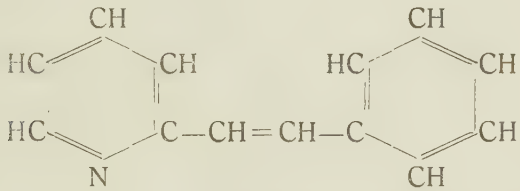
darin, dass es optisch inaktiv war. Durch fraktionierte Kristallisation des weinsauren Salzes liess es sich jedoch in eine links- und rechtsdrehende Modifikation spalten. Letztere war vollkommen identisch mit dem Naturprodukt. Ferner erhielt Ladenburg[1]) durch Kondensation von α Pikolin mit Formaldehyd α-Picolylalkin:

$$C_5H_4N.CH_2.CH_2OH$$

und aus α Pikolin und Acetaldehyd das α Picolylmethylalkin:

$$C_5H_4N.CH_2.CH(OH).CH_3$$

Diese Basen ergaben durch Wasserabspaltung Vinyl- und Allylpyridin. Baurath[2]) kondensierte α Pikolin mit Benzaldehyd durch Erhitzen mit Zinkchlorid auf 220—250 und erhielt das α-Styrylpyridin, das er nach Ladenburg's Angaben α Stilbazol nannte. Die Base hatte folgende Konstitution:



und gab mit Jodwasserstoffsäure behandelt eine Dihydrobase, mit Natrium und Alkohol reduziert, das entsprechende Piperidinderivat, das α Stilbazolin. Im Laufe der Zeit sind eine grosse Reihe aller möglichen Kondensationen von in α- Stellung alkylierten Pyridinbasen mit Aldehyden von Ladenburg und seinen Schülern ausgeführt worden. Wolfgang Dierig[3]) gibt eine Zusammenstellung dieser Arbeiten in Form einer Tabelle.

Nachdem es Ahrens gelungen war γ Pikolin und αα′ Lutidin aus dem von Erkner bei Berlin bezogenen käuflichen „β Picolin" in grösseren Quantitäten und tadel-

[1]) Ber. $22._{2588}$.
[2]) Ber. $20._{2719}$ u. $21._{818}$.
[3]) Ing. Diss. Breslau 1902.

loser Reinheit darzustellen, studierten er und seine Schüler eingehend die Reaktionsfähigkeit der γ-ständigen Methylgruppe im Pyridinkern. Es sei mir gestattet, da meine Arbeit auch auf diesem Gebiete liegt, eine kleine Uebersicht davon zu geben.

Düring[1]) kondensierte γ Pikolin mit Phtalsäureanhydrid und erhielt einen gelben Farbstoff, das γ Pyrophtalon. Die Reaktion ist nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_8H_4O_3 + C_5H_4N.CH_3 = C_{14}H_9O_2N + H_2O$$

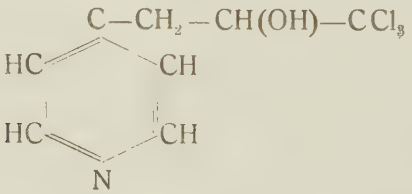
Durch Reduktion mit Zinkstaub stellte er den entsprechenden Stilbazylalkohol dar:

$$C_{14}H_9O_2N + 6H = C_{14}H_{13}ON + H_2O$$

2. γ Pikolin und Tetrachlorphtalsäureanhydrid gaben ein Tetrachlor-γ- pyrophtalon: $C_{14}H_5O_2NCl_4$.

3. γ Pikolin mit p. Toluylaldehyd kondensiert gab ein p-Methyl-γ-Stilbazol.

4. Chloral wirkt auf γ Pikolin ein unter Bildung eines ω-Trichloroxy-γ-propylpyridin:



Friedländer[2]) erhielt durch Kondensation von γ Pikolin mit Benzaldehyd analog Baurath ein γ Stilbazol, das durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure eine Dihydrobase, und mit Natrium und Alkohol behandelt ein γ Stilbazolin lieferte.

Ferner erhielt er aus γ Pikolin und m Nitrobenzaldehyd das m-Nitro-γ-Stilbazol.

[1]) Ing. Diss. Breslau 05.
[2]) Ing. Diss. Breslau 1905.

Freund[1]) stellte das Isopropyl-γ-Stilbazol dar durch Erhitzen von γ Pikolin mit Cuminol.

Zum m Methyl γ Stilbazol gelangte er durch Erhitzen von γ Pikolin mit m-Toluylaldehyd

Baumert[2]) kondensierte sowohl α als auch γ Pikolin mit γ Nitrobenzaldehyd. Die Nitrostilbazole reduzierte er zu Amidostilbazolen, und stellte daraus Azofarbstoffe her, durch Diazotieren der Amidostilbazole und Kuppelung mit β Naphtol, Resorcin u. a. m. Es war dies die erste Darstellung von Azofarbstoffen in denen der Pyridinring enthalten war.

Löwensohn[3]) lieferte eine analoge Arbeit, indem er o Nitrobenzaldehyd mit γ Pikolin kondensierte, und das entsprechende o- Amido-γ- Stilbazol auch auf Azofarbstoffe verarbeitete Luther[4]) kondensierte αα′ Lutidin mit o- und p-Nitrobenzaldehyd. Er reduzierte gleichfalls die Nitrostilbazole zu den entsprechenden Amidostilbazolen. Durch Kuppeln der Amidostilbazole mit diazotierter Sulfanilsäure und nachfolgender Reduktion des entstandenen Azorfabstoffes gelang es ihm Diamidostilbazole darzustellen, die durch Diazotieren und Kuppeln mit Phenolen Farbstoffe ergaben.

Bramsch[5]) kondensierte Salicylaldehyd.

1. mit Pikolin und erhielt ein o-Oxy-γStilbazol

2. mit αα′ Lutidin und nannte das Kondensationsprodukto-Oxy-α′ Methyl-α-Stilbazol.

3. mit αγά Collidin, das ein o- Oxy-άγ-Dimethyl a-Stilbazol lieferte. Ferner erhielt er durch Einwirkung von Piperonal

1. auf γ Pikolin ein γ Piperonal-Pikolin, wie er das entstandene Stilbazol nannte.

2. auf αα′ Lutidin ein α′-Methyl-α-Piperonal-Lutidin.

---

[1]) Ing. Diss. Breslau 06.
[2]) Ing. Diss. Breslau 06.
[3]) Ber. 40. 4860.
[4]) Ing. Diss. Breslau 07.
[5]) Ber. 1909 Heft 67.

3. auf αγα′ Collidin ein α′ γ Dimethyl-α-Piperonal-Collidin und ein γ Methyl αα′ Dipiperonal-Collidin.

Hieran schliessen sich meine Arbeiten über Kondensationen von γ Pikolin, αά Lutidin und αγα′ Collidin mit Zimt-Anisaldehyd.

Das hierzu verwandte γ Picolin und αα′ Lutidin stellte ich nach der F. B. Ahrens'schen Methode[1]) aus dem von der Fabrik Erkner bei Berlin bezogenen β Pikolin dar. Das αγα′ Collidin stellte ich anfangs nach Dürrkopf's Angaben[2]) aus Aceton und Aldehydammoniak dar, doch erzielte ich bessere Ausbeuten bis zu 30%, wenn ich es nach der berühmten Synthese von Hantzsch darstellte, und mich streng an Gattermann's Vorschriften[3]) hielt.

[1]) Düring Ing. Diss. Breslau 05.

[2]) B. 21. 2713

[3]) Gattermann's „Praxis des organischen Chemikers.„ S. 332.

b) Experimenteller Teil.

Kondensation von γ-Pikolin mit Zimtaldehyd.

Buntzel[1]) versuchte α Pikolin mit Zimtaldehyd zu kondensieren. Er schmolz 5 gr α Pikolin und 7 gr Zimtaldehyd mit etwas frisch geschmolzenem Zinkchlorid in einer Bombenröhre ein, und erhitzte dieselbe 15—20 Stunden auf 130°, oder 5—6 Stunden auf 180°, 200 und 210°; bei den höheren Temperaturen auch ohne Zinkchlorid, immer gab es eine teerartige Masse.

Diese Kondensation lieferte eine Base in wechselnder, jedoch stets sehr geringer Ausbeute.

Dieselben Beobachtungen machte ich bei der Kondensation von γ Pikolin mit Zimtaldehyd, als ich unter obigen Bedingungen arbeitete. Ich änderte deshalb die Vorschrift dahin ab, dass ich nicht molekulare Mengen Base und Aldehyd einschmolz, sondern nur etwa $^3/_4$ der berechneten Menge Aldehyd nahm.

Es wurden also 5 gr. γ Pikolin mit 4,5 gr Zimtaldehyd und etwas frischgeschmolzenem Zinkchlorid im geschlossenen Rohr 8 Stunden lang auf 170—180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete eine dunkelrote, zähflüssige Masse, eine Wasserabspaltung war deutlich sichtbar. Der Röhreninhalt wurde mit Alkohol herausgelöst, salzsauer gemacht, und mit Wasser versetzt. In saurer Lösung wurde der unverbrauchte Aldehyd mit Wasserdämpfen überdestilliert, hierauf die salzsaure Lösung von

[1]) Ing. Diss. Breslau 1891.

den ausgeschiedenen Schmieren abfiltriert, und mit Kalilauge alkalisch gemacht. Beim Uebertreiben des nicht in Reaktion getretenen γ Pikolins zeigte es sich, dass das Reaktionsprodukt — wenn auch nur in geringer Menge — mit Wasserdampf überging, eine milchige Trübung im Destillat verursachend, die im Laufe eines Tages in schneeweissen Nadeln zusammentrat.

Auch Buntzel machte diese Beobachtung beim α-Phenylpyridylbutin, wie er seine Base nannte, und benützte diese Eigenschaft der Base zu ihrer Reingewinnung, indem er sie mit überhitztem Wasserdampf überdestillierte. Da dies ein sehr langwieriges Verfahren ist, ätherte ich den alkalischen Kolbeninhalt aus, und trocknete die ätherische Lösung der Base mit Stangenpottasche. Nach Abdestillieren des Aethers blieb ein bräunlichweisser fester Körper zurück, der aus wenig Alkohol umkristallisiert, sich in weissen Blättchen wieder abscheidet. Die im Vaccuumexsiccator getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt 137—38° (klare, gelbe Flüssigkeit.)

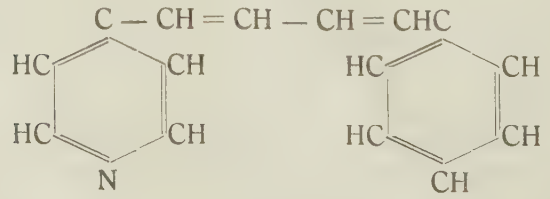
Die Base ist in Alkohol, Aether und wässrigem γ Pikolin löslich, in Wasser unlöslich.

Mit den Salzen der Schwermetalle bildet sie Doppelsalze.

Die Bildung der Base geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_5H_4N.CH_3 + OHC - CH = CHC_6H_5 =$$
$$C_5H_4 . CH = CH - CH = CH . C_6H_5 + H_2O$$

Der Körper hat folgende Konstitution:



Das beweist die ausgeführte Elementaranalyse:

0,1128 gr. Substanz gaben
0,3590 „ CO_2 und
0,0650 „ H_2O

Berechnet für $C_{15}H_{13}N$	Gefunden:
86,90% C	86,80%
6,32% H	6,44%

Buntzel nannte seine Base ein α Phenyl-Phyridyl-butin, weil sie von einem Kohlenwasserstoff mit 2 doppelten Bindungen von der Formel $CH_2=CH-CH=CH_2$ dem Butin ableitbar ist, in welchem je ein an den Endkohlenstoffen befindliches Wasserstoffatom durch Phenyl bezw. Pyridyl ersetzt ist. — Ich halte es für richtiger die Base als ein Pyridyl-γ-diaethenphenyl zu bezeichnen.

Salze des Pyridyl-γ-diaethenphenyl.

Das Golddoppelsalz.

$C_{15}H_{13}N.HAuCl_4$
Mol. Gew. 547,14

fällt auf Zusatz von Goldchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base als rotbrauner, körniger Niederschlag, der sich aus alkoholischer Salzsäure umkristallisieren lässt. Das bei 105° getrocknete Salz schmilzt bei 168—69° unter Aufschäumen.

Analyse (Goldbestimmung)
0,1356 gr Salz gaben
0,0487 gr Au

Ber. f. ob. Formel:	Gef.
Au-36,04 %	35,91 %

Das Quecksilberdoppelsalz.

entsteht beim Hinzufügen von Quecksilberchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base. Das zitronengelbe Salz zersetzt sich beim Umkristallisieren aus Wasser und aus Alkohol.

Kondensation von αα'-Lutidin mit Zimtaldehyd.

Molekulare Mengen Zimtaldehyd und α α' Lutidin wurden ohne jeden Zusatz, da Zinkchlorid selbst in geringer Menge angewandt nur Schmieren gab, im geschlossenen Rohr 8 Stunden lang auf 160—70° erhitzt. Die Röhren zeigten beim Oeffnen keinen Druck, eine Wasserabspaltung war zu bemerken. Der rote, dickflüssige Röhreninhalt wurde mit Alkohol verdünnt, und mit Salzsäure angesäuert. In saurer Lösung wurde der unverbrauchte Aldehyd und in alkalischer das überschüssige αά Lutidin mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Erkalten wurde der weisse Kolbeninhalt zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Der mit Stangenpottasche getrocknete und filtrierte Aether wurde grösstenteils durch Destillation zurückgewonnen, der Rest schied beim langsamen Verdunsten die Base in braunen Nädelchen ab, die in wenig heissem Alkohol gelöst wurden. Die alkoholische Lösung der Base wurde filtriert, das Filtrat erstarrte plötzlich zu einer festen, gelblich-weissen Masse, die abgenutscht und mehrmals mit Alkohol gewaschen wurde

Die Base sah nun schön weiss aus, und zeigte nach mehrtätigem Trocknen im Vaccuumexsiccator den Schmelzpunkt 103—4°.

Sie ist in Methyl-,Aethyl-,Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Ligroin, Benzol, Chloroform und Aceton leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich; mit den Säuren bildet sie Salze, mit den Salzen der Schwermetalle Doppelsalze.

Die Reaktion war nach folgender Gleichung vor sich gegangen.

$$C_5H_3N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + OHC-CH=CH.C_6H_5 =$$

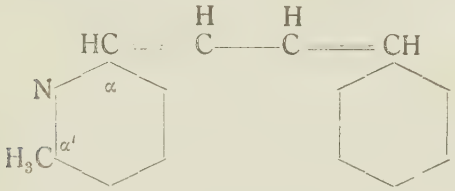
$$C_5H_3N\begin{matrix}CH_2\\CH\end{matrix} = CH-CH=CH.C_6H_5 + H_2O$$

Dies bewies die Elementaranalyse:

0,1050 gr Substanz gaben
0,3334 gr CO_2 und
0,0654 gr H_2O

Berechnet für die Formel:	Gef:
$C_{16}H_{15}N$	
C = 86,81%	86,60%
H = 6,84%	6,96%

Der Körper hat folgende Konstitution:



Analog der γ-Verbindung kommt dieser Base die Bezeichnung α′ Methylpyridyl-α-diaethenphenyl zu.

Salze des α′-Methylpyridyl α-diaethenphenyl.

Das Pikrat.

$C_{16}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3.OH$

Mol-Gew. 450,37

fällt sofort auf Zusatz von 2% alkoholischer Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Base. Der Niederschlag wurde abfiltriert, und mehrmals mit Alkohol gewaschen. Das Pikrat schmilzt bei 214—15°.

Analyse (Stickstoffbestimmung)

0,2020 gr. Substanz gaben 21,6 ccm. N bei 22° und 758mm Hg.

Berechnet f. ob. Formel:	Gef.
N=12,47%	12,11%

Das Platindoppelsalz.

$(C_{16}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$

Mol-Gew. 851,84

bildet sich beim Hinzufügen von 10% Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base. Aus verdünntem Alkohol umkristallisert sind es zitronengelbe Nadeln, die bei 173—74° unter Aufschäumen schmelzen.

Analyse (Platinbestimmung):
0,1444 gr Platinsalz gaben
0,0327 gr Pt

Ber. f. ob. Formel:	Gef.
Pt=22,87%	22,70%

Das Golddoppelsalz.
$(C_{16}H_{15}N.HCl.)AuCl_3$
Mol-Gew. 561,18

auf die übliche Weise dargestellt, fällt in braunroten Flocken, die in Alkohol und Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das mit Alkohol gut gewaschene Salz schmilzt bei 170 bis 71° unter Zersetzung.

Analyse: (Goldbestimmung)
0,1175 gr Salz gaben
0,0411 gr Au

Ber. f. ob. Formel:	Gef.
Au=35,14%	35,00%

Kondensation von αγα′-Collidin mit Zimtaldehyd.

5 gr γ Collidin und 6,5 gr Zimtaldehyd wurden mit $^1/_2$ gr frisch geschmolzenem Zinkchlorid im Bombenrohr 8 Stunden lang auf 160—70° erhitzt. Das Rohr zeigte beim Oeffnen keinen Druck, Wassertröpfchen, die auf dem teerartigen Reaktionsprodukt umherschwammen, liessen vermuten, dass die Reaktion in gewünschtem Sinne verlaufen war.

Das Reaktionsprodukt wurde in heissem Alkohol gelöst, salzsauer gemacht, und in bekannter Weise vom überschüssigen Aldehyd befreit. Die salzsaure, von den Schmieren abfiltrierte Lösung wurde mit Kali bis zur alkalischen Reaktion versetzt, und hierauf das unverbrauchte γ Collidin mit Wasserdampf überdestilliert. Nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes wurde derselbe mit Aether ausgeschüttelt. Der mit Kaliumkarbonat ca 24 Stunden lang getrocknete Aether wurde ziemlich weit

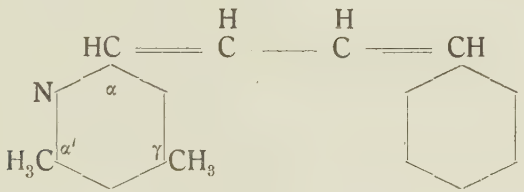
abdestilliert, der Rest der Vaccuumdestillation unterworfen. Bei 238–45° unter 21 mm Druck ging ein rötlich gefärbtes Oel über, das bei nochmaliger Destillation denselben Siedepunkt unter 21 mm Hg zeigte.

Die Verbrennung lieferte folgende Resultate:

0,1202 gr Substanz gaben
0,3814 gr CO_2 und
0,0813 gr H_2O

Berechnet f. d. Formel: $C_{17}H_{17}N$	Gef:
C = 86,76 %	86,54 %
H = 7,28 %	7,56 %

Die Base erinnert in ihrem Geruch an den des Flieders, sie ist ein schwach rötlich gefärbtes Oel, das sich in Alkohol und Aether löst, in Wasser dagegen unlöslich ist. Die Base ist als ein α'γ Methylpyridyl- α-diaethenphenyl zu bezeichnen, da ihr folgende Konstitution zukommt.



Das Quecksilberdoppelsalz

der Base dissociiert sehr leicht, und zersetzt sich schon beim Trocknen im Vaccuumexsiccator.

Das Golddoppelsalz.

$C_{17}H_{17}N \cdot HAuCl_4$

Mol-Gew. 575,14

lässt sich aus verdünntem salzsaurem Alkohol umkristallisieren, und fällt daraus in hellbraunen Flocken, die nach dem Trocknen bei 105° den Schmelzpunkt 135—36° zeigten.

Analyse (Goldbestimmung):

0,0837 gr Salz gaben
0,0287 gr Au

Ber. f. ob. Formel:	Gef:
Au = 34,25 %	34,29 %

Kondensation von γ-Picolin mit Anisaldehyd.

Schuftan[1]) und Bialon[2]) kondensierten α Pikolin mit Anisaldehyd und erhielten eine ungesättigte Base, die Schuftan mit Bezugnahme auf die Arbeiten Ladenburg's über Alkine, als Anisilidenpyridylalkin bezeichnete. Bialon, der diesen Körper näher untersuchte, nannte ihn ein p-Methoxy-α Stilbazol, weil Ladenburg inzwischen seine Ansicht über Alkine geändert hatte. Durch Kondensation von γ Pikolin mit Anisaldehyd musste man zum entsprechenden p-Methoxy-γ-Stilbazol gelangen.

3 gr γ Pikolin wurden mit 5 gr Anisaldehyd und wenig frischgeschmolzenem Chlorzink 10 Stunden lang im Bombenrohr auf 180—90° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Das Reaktionsprodukt stellte eine grünfluorescierende, feste Substanz dar. Wie aus den an den Röhrenwandungen haftenden Wassertröpfchen ersichtlich, war die Reaktion unter Wasserabspaltung vor sich gegangen. Der Röhreninhalt wurde in heisser Salzsäure gelöst, und nach dem Erkalten, zwecks Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Aldehyds, ausgeäthert. Hierauf wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht, und mit Aether das überschüssige γ Pikolin entfernt. Beim Verdunsten des Aethers blieb nur ein wenig γ Pikolin zurück.

Der in Aether unlösliche Teil bildete ein schmierenartiges Produkt, das in heissem Alkohol gelöst und filtriert wurde. Das Filtrat schied auf Zusatz von Ammoniak fleischrote Flocken aus, die wiederum in Alkohol gelöst und filtriert wurden. Dieses Filtrat gab nach dem Verdunsten des Alkohols einen lackartigen

[1]) Ing.-Diss. Breslau 1890.
[2]) „ „ 1902.

Rückstand von dunkelroter Farbe, der bei 280° noch nicht schmolz. Die pulverisierte und getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung, wie vorauszusehen war, keine brauchbaren Werte; selbst durch stundenlanges Kochen mit Tierkohle oder Kieselguhr entfärbte sich die alkoholische Lösung der Substanz nicht.

Bei den Verbrennungen erhielt ich folgende Analysenresultate:

	I.	II.	III.
C =	71,93 %	71,26 %	72,49 %
H =	6,22 %	5,86 %	6,46 %
N =	6,02 %		

die letzte Analyse stimmte ungefähr auf ein Alkin, das 73,31 % C und 6,59 % H erfordert, doch liess sich das nicht näher feststellen, da die Substanz weder ein HCl-, Pt-, Au- noch Hg-Salz gab.

II. Versuch. 3 gr γ Pikolin wurden mit 5 gr Anisaldehyd unter Zusatz von etwas frisch hergestelltem Aluminiumchlorid (nach Gattermann dargestellt) in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen anfangs auf dem Wasserbad, später auf dem Oelbad auf 170° 6 Stunden lang erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde auf bekannte Weise vom überschüssigen Aldehyd und Pikolin befreit, ergab aber leider bei weiterem Verarbeiten, die obige rote Substanz, die wieder keine stimmenden Analysen lieferte.

Da ich annahm, dass der Körper stark verunreinigt ist, und dadurch, dass er keine Salze gab, sich nicht reinigen liess, versuchte ich die Dihydrobase des Körpers darzustellen.

3 gr der roten Substanz wurden mit der 6fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von einer Messerspitze voll roten Phosphors 2 Stunden lang im zugeschlossenen Rohr auf 150–60° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein starker Druck. Das Reaktionsprodukt bildete eine rotbraune Masse, die in Alkohol gelöst, und mit konzentrierter Kalilauge versetzt

wurde, um die eventuell entstandene Dihydrobase abzuscheiden. Hierauf wurde ausgeäthert, und der mit Kaliumkarbonat getrocknete Aether abdestilliert, wobei er keinen Rückstand hinterliess. Der in Aether unlösliche Teil wurde mit Salzsäure angesäuert, und zur Trockne eingedampft, der Rückstand mehrmals mit absolutem Alkohol extrahiert. Es zeigte sich aber, dass nur etwas von der angewandten Ursubstanz in den Alkohol gegangen war.

Ich versuchtenun unter denverschiedensten Bedingungen zu kondensieren, unter Aenderung der Zahlenverhältnisse der Agentien, unter Mässigung und Steigerung der Temperatur, unter Zusatz von Benzol, absolutem Alkohol, Quecksilber, Natriumäthylat, viel, wenig und keinem Zinkchlorid, immer erhielt ich den rotgefärbten Körper.

Auch Schuftan und Bialon hatten sehr schlechte Ausbeute als sie α Pikolin mit Anisaldehyd kondensierten, ersterer konnte infolgedessen nur das Platinsalz der Base analysieren, letzterer erhielt aus 25 gr α Pikolin und 40 gr Anisaldehyd nur 2 gr reine Base.

Kondensation von salzsaurem γ-Picolin mit Anisaldehyd.

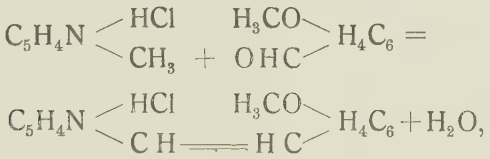
Nach vielen Misserfolgen gelang es mir das p-Methoxy-γ-Stilbazol durch Kondensation von salzsaurem γ Pikolin mit Anisaldehyd zu erhalten.

In 5 gr γ Pikolin wurde gereinigtes und getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, bis die Flüssigkeit sauer reagierte, hierauf wurden 7,5 gr Anisaldehyd und etwas frisch geschmolzenes Zinkchlorid hinzugefügt, und 3 Tage lang im geschlossenen Rohr auf 160—170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war ein dickes, blutrotgefärbtes Oel, das mit Alkohol aus der Röhre entfernt, stärker salzsauer gemacht, und mit Wasserdampf vom nicht in Reaktion getretenen Aldehyd befreit wurde. Die salzsaure Lösung der Base wurde von den an den Kolbenwandungen haftenden Schmieren abgegossen, und mit Kali alkalisch gemacht. Jetzt wurde die Wasserdampfdestillation fort-

gesetzt, wobei das unverbrauchte Pikolin überging. Nachdem dies geschehen, wurde der alkalische, weisse Kolbeninhalt dreimal unter Zusatz von etwas Alkohol mit Aether ausgeschüttelt. Die Base scheidet sich auf Zusatz von Wasser wieder aus, und zwar in schönen, glänzenden, weissen Nadeln, die sich aus verdünntem Alkohol gut umkristallisieren lassen. Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln, ausser Wasser löslich, und sintert bei 91°, um bei 99—100° glatt zu einer klaren Flüssigkeit zu schmelzen.

Später liess sich die Base gut über ihr Quecksilberpoppelsalz reinigen. Dasselbe wurde aus Wasser umkristallisiert, woraus es in citronengelben Flocken fiel, die in Wasser gelöst, und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurden. Die vom Quecksilbersulfid abfiltrierte, salzsaure Lösung wurde vom Schwefelwasserstoff durch Kochen befreit, und mit Kali bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, hierauf ausgeäthert. Der mit Pottasche getrocknete Aether wurde durch Destillation grösstenteils wiedergewonnen, der Rest im Vaccuumexsiccator verdunstet. Die Base kristallisierte daraus in gelblich weissen Sternchen, die gleichfalls bei 99 – 100° schmolzen.

Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:



und hat der Körper, das p-Methoxy- γ Stilbazol, folgende Konstitution:

Dies bewies die Elementaranalyse:

0,1106 gr Substanz gaben
0,3222 gr CO_2 und
0,0631 gr H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{13}ON$:	Gef:
C = 79,24 %	79,45 %
H = 6,16 %	6,38 %

Salze des p-Methoxy-γ-Stilbazol.

Das salzsaure Salz.

$C_{14}H_{13}ON.HCl$

Mol-Gew. 248,5

Das salzsaure Salz scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base in kleinen gelben Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 178—79° zeigten.

Analyse des bei 105° getrockneten Salzes:

0,0944 gr salzsaures Salz gaben
0,0544 gr AgCl

Berechnet f. ob. Formel:	Gef:
Cl = 14,27 %	14,25 %

Das salpetersaure Salz.

Man erhält es bei der Chlorbestimmung des salzsauren Salzes als Nebenprodukt; es fällt beim Erkalten des Filtrats in hellgelben Flocken aus, die sich aus Wasser umkristallisieren lassen. Smp. 148—49°.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$C_{14}H_{13}ON.HClHgCl_2$

Mol-Gew. 518,58

entsteht beim Hinzufügen von Quecksilberchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base. Es lässt sich aus heissem Wasser leicht umkristallisieren, und fällt sofort wieder im Filtrat in citronengelben Flocken aus. Bei 180° sintert es zusammen, bei 186—87° schmilzt es unter Zersetzung.

Die Analyse, Quecksilberbestimmung, gab folgendes Resultat:

0,0975 gr Substanz lieferten
0,0438 gr HgS

Ber. f. ob. Formel:	Gef:
Hg = 38,56 %	38,71 %

Das Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}ON . HCl_2PtCl_4$

Mol. Gew. 833, 54

fällt in hellbraunen, verfilzten Nädelchen, die sich beim Umkristallisieren zersetzen. Es wurde daher das Salz in Alkohol gelöst, filtriert, und mit Wasser gefällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 201—3°.

Analyse (Platinbestimmung):

0,0662 gr Substanz gaben
0,0153 gr Pt

Berechnet f. ob. Formel:	Gef:
Pt = 23,41 %	23,12 %

Das Golddoppelsalz

sind orangefarbene Flocken, die sich auch nicht umkristallisieren lassen, und schmelzen bei 135–38°.

Eine Goldbestimmung gab keinen brauchbaren Wert.

Kondensation von αα′-Lutidin mit Anisaldehyd.

10 gr α α′ Lutidin und 13 gr Anisaldehyd sowie etwas Zinkchlorid wurden 30 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich etwas Druck, eine Wasserabspaltung war deutlich sichtbar. Das Reaktionsprodukt stellte eine feste gelbbraune Masse dar, die beim Erwärmen im Wasserbad dickflüssig wurde, und sich in heissem Alkohol vollständig löste. Um den nicht in Reaktion getretenen Aldehyd und das überschüssige Pikolin zu entfernen, wurde die alkoholische Lösung einer Wasser-

dampfdestillation unterworfen, wobei zuerst das Lutidin, später in trüben, öligen Tropfen der Aldehyd überging. Der mit viel Schmieren durchsetzte Kolbeninhalt wurde nun mit heisser, konzentrierter Salzsäure behandelt, und nach dem Erkalten ausgeäthert. Die salzsaure Lösung, welche noch sehr viel Aether enthielt, da sich Aether und konzentrierte Salzsäure unter Erwärmen mischen, wurde auf dem Wasserbade von demselben befreit, und eingedampft. Hierbei schieden sich Schmieren ab, von denen die syrupöse Flüssigkeit abgegossen, und zur Kristallisation in den Vaccuumexsiccator über konzentrierte Schwefelsäure gestellt wurde. Nach einigen Tagen schieden sich Kristalle, das salzsaure Salz der Base ab, die aber noch stark mit Schmieren verunreinigt waren.

Bei meinen vielen und verschiedenen Kondensationsversuchen gelang es mir eine Methode festzustellen, nach welcher ich eine fast quantitative Ausbeute erzielte, und zwar durch Erniedrigung der Temperatur, Zeit der Einwirkung, und des Zusatzes von Zinkchlorid, da dieses den ohnehin zum Verharzen neigenden Aldehyd nur noch mehr verschmiert.

Es wurden 10 gr $\alpha\ \alpha'$ Lutidin und 13 gr Anisaldehyd unter Zusatz von etwas Zinkchlorid 16 Stunden lang im Bombenrohr auf 160—170° erhitzt. Es zeigte sich wieder ein kleiner Druck beim Oeffnen der Röhre, ein Wasseraustritt war deutlich zu sehen. Das feste, schön goldgelb aussehende Reaktionsprodukt war mit centimeterlangen, strahlenförmig angeordneten Nadeln durchsetzt, offenbar das Zinkdoppelsalz der Base.

Der Röhreninhalt wurde in heissem Alkohol gelöst, und in saurer Lösung der Aldehyd, in alkalischer das $\alpha\ \alpha'$ Lutidin mit Wasserdämpfen überdestilliert. Der alkalische Kolbeninhalt wurde ausgeäthert, der Aether mit Kaliumkarbonat getrocknet und filtriert. Ein Teil des Filtrats im Vaccuumexsiccator verdunstet, gab eine syrupöse Flüssigkeit, die erst nach längerer Zeit weisse Kristalle abschied. Es wurde daher der Weg eingeschlagen, die

Base mit Alkohol aus dem Aether zu fällen; sie fiel dabei schön weiss und körnig aus.

Die Base kristallisiert aus Benzol und Amylalkohol in rein weissen, atlasglänzenden Blättchen, die nach dem Trocknen bei 105° den Schmelzpunkt 181—82° hatten. Sie ist in Aethyl- und Methylalkohol fast unlöslich, leichter löslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aether, und zwar mit prachtvoller, blauer Fluorescenz, die wohl von Spuren von Kohlenwasserstoffen herrührte.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,1050 gr bei 105° getrockneter Substanz gaben:
0,3076 gr CO_2
und 0,0588 gr H_2O

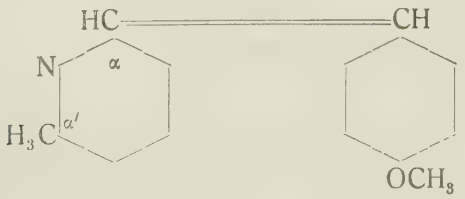
Ber. f. die Formel: $C_{15}H_{15}ON$	Gef:
C = 79,99 %	79,90 %
H = 6,66 „	6,27 „
N = 6,23 „	4,51 „

bei 0,1777 gr Substanz, 7,5 ccm N, 26° und 754 mm Barometerstand. 2 weitere Analysen gaben auch zu wenig Stickstoffgehalt. Es liegt dies daran, dass die Base im Kohlensäurestrom nicht vollständig verbrennt. Nach Beendigung der Stickstoffbestimmung fand ich das Porzellanschiffchen noch mit Kohle beschlagen, die erst im scharfen Gebläse verbrannte.

Die Bildung der Base war nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_7H_9N + C_8H_8O_2 = C_{15}H_{15}ON + H_2O$$

und kommt ihr folgende Konstitution zu:



somit auch die Bezeichnung: p-Methoxy α′-Methyl-α-Stilbazol.

Salze des p-Methoxy-α′-Methyl-α-Stilbazol.

Das salzsaure Salz.

$C_{15}H_{15}ON.HCl$

Mol. Gew. 261,6

entsteht beim Hinzufügen von verdünnter Salzsäure zur Base; es lässt sich aus Wasser und Alkohol umkristallisieren, aus letzterem in schönen, langen, citronengelben Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind. Sie fangen bei 208° an zu sintern, und schmelzen bei 214—15° unter Zersetzung.

Die Chlorbestimmung lieferte folgendes Ergebnis:

0,1586 gr Substanz gaben
0,0864 gr AgCl

Ber. f. ob. Formel:	Gef:
Cl = 13,65 %	13,47 %

Das salpetersaure Salz.

$C_{15}H_{15}ON.HNO_3$

Mol. Gew. 288,2

Es fällt bei der Chlorbestimmung des salzsauren Salzes im Filtrat in hellgelben, verfilzten, schön glänzenden Nadeln, die sich aus Wasser gut umkristallisieren lassen, und sich im Filtrat sofort wieder abscheiden. Bei 130 bis 31° schmilzt das Salz zu einer blutroten Flüssigkeit.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

0,1332 gr angewandte Substanz gaben:
0,3053 gr CO_2 und
0,0656 gr H_2O

Berechnet f. ob. Formel:	Gef:
C = 62,45 %	62,51 %
H = 5,24 %	5,50 %

Das pikrinsaure Salz.

$C_{15}H_{15}ON.C_6H_2(NO_2)_3OH$

Mol. Gew. 452,17

entsteht auf Zusatz von 2% alkoholischer Pikrinsäurelösung zur ätherischen Lösung der Base. Es sind hellgelbe Flocken, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 175—76° hatten.

Analyse: 0,1048 gr Salz ergaben
0,2132 gr CO_2 und
0,0375 gr H_2O

Ber. f. ob. Formel:	Gef:
C = 55,49 %	55,48 %
H = 3,99 %	4,00 %

Die Analyse stimmte zufällig mit den theoretischen Werten überein.

Das jodwasserstoffsaure Salz

wird durch Einwirkung von jodwasserstoffsäure auf die Base gebildet; aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, fällt es in langen, gelben glänzenden Nadeln, die bei 216—17° schmelzen.

Das schwefelsaure Salz

auf bekannte Weise dargestellt, zeigte, nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, woraus man es in langen, orangefarbenen Nadeln erhält, den Schmelzpunkt 209 bis 10°.

Das Quecksilberpoppelsalz.

$C_{15}H_{15}ON.HCl.HgCl_2$

Mol. Gew. 531,52

aus heissem Wasser umkristallisiert, scheidet sich sofort wieder im Filtrat in citronengelben Flocken aus, die bei 197° anfangen zu sintern, und bei 209—10° unter Zersetzung schmelzen.

Bei der Quecksilberbestimmung gaben

0,1851 gr Substanz
0,0804 gr HgS

Ber. f. ob. Formel:	Gef:
Hg = 37,56%	37,46%

Das Golddoppelsalz.

$C_{15}H_{15}O . HAuCl_4$
Mol. Gew. 565,16

durch Hinzufügen von Goldchloridlösung zur wässrigen, salzsauren Lösung der Base erhalten. Aus Alkohol umkristallisiert, sind es schöne, gelbrötliche Nadeln, die bei 165° anfangen zu sintern, um bei 170 - 71° zu schmelzen. Im Vaccuumexsiccator über conc. Schwefelsäure nehmen sie eine dunkelgrüne Farbe an, was auf Abgabe von Salzsäure schliessen liess. Die Analyse bestätigte die Vermutung.

Analyse: 0,0352 gr Substanz verloren 0,0021 gr an Gewicht nach mehrtägigem Stehen im Vaccuumexsiccator. Dies entspricht:

5,96% Ber: 6,45% = 1 Mol HCl

Goldbestimmung: 0,0709 gr Substanz (lufttrocken) gaben 0,0247 gr Au

Ber. f. ob. Formel:	Gef:
Au = 34,89%	34,84%

Das Platindoppelsalz.

$(C_{15}H_{15}ON . NCl)_2PtCl_4$
Mol. Gew. 940,9

sind gelbe Nadeln, die sich aus heissem Wasser umkristallisieren lassen, und dann bei 204° schmelzen.

Die Platinbestimmung lieferte wieder zufällig den theoretischen Wert.

0,0856 gr Substanz gaben
0,0179 gr Pt

Ber. f. ob. Formel:	Gef:
Pt = 20,91 %	20,91 %

Darstellung der Dihydrobase des p-Methoxy-α′-Methyl-α-Stilbazol.

2 gr reine Base wurden mit der sechsfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im geschlossenen Rohr 2 Stunden lang auf 150 bis 60° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein starker Druck. Das rotbraune feste Reaktionsprodukt wurde mit konzentrierter Kalilauge behandelt, um die Dihydrobase in Freiheit zu setzen. Hierauf wurde ausgeäthert. Der mit Kaliumkarbonat getrocknete, und filtrierte Aether hinterliess beim Verdunsten im Vaccuumexsiccatur einen weissen Körper, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 90—91° hatte.

Die Elementaranalyse zeigte, dass die Reaktion in gedachtem Sinne verlaufen war: $C_{15}H_{15}ON + 2H = C_{15}H_{17}ON$

Es gaben 0,1112 gr Substanz
0,3222 gr CO_2 und
0,0769 gr H_2O

Ber. f. ob. Formel:	Gef:
C = 79,24%	79,02%
H = 7,53%	7,73%

Das Dihydro-p-Methoxy-α′-Methyl-α-Stilbazol bildet ebenfalls mit Säuren Salze, mit den Salzen der Schwermetalle Doppelsalze.

Salze des Dihydro-p-Methoxy α′-Methyl-α-Stilbazol.

Das salzsaure Salz.

$C_{15}H_{17}ON.HCl$

Mol. Gew. 263,61

der Dihydrobase erhält man beim Zusammenbringen der Base mit verdünnter Salzsäure. Aus Wasser umkristallisiert, fällt es in gelben Flocken, die bei 270° sintern, und bei 278—79° schmelzen.

Eine Chlorbestimmung gab folgende Werte:

0,2200 gr salzsaures Salz gab
0,1195 gr AgCl

Ber. f. ob. Formel:	Gef:
Cl = 13,45%	13,43%

Das Golddoppelsalz

fällt aus Alkohol umkristallisiert in goldgelben Flocken aus.

Das Quecksilberdoppelsalz

ist von orangegelber Farbe.

Versuche zur Darstellung des αα′-Stilbazolins.

Es lag nahe mit dem p-Methoxy-α′ Methyl-α-Stilbazol die bekannte Ladenburg'sche Reduction mit Natrium und siedendem Alkohol zu versuchen, um die dem Stilbazol entsprechende Piperidinbase zu gewinnen.

Die Reduktionen mit Aethyl- und Methylalkohol scheiterten an der Schwerlöslichkeit der Base in diesen Lösungsmitteln; ein Versuch, die in Benzol gelöste Base zu der bereits in Gang gesetzten Reduktion zufliessen zu lassen, verlief ebenfalls negativ.

Nach diesen Misserfolgen versuchte ich die Reduktion mit Natrium und Amylalkohol. In einem grossen Rundkolben, der mit einem langen, schräg aufsteigenden Rückflusskühler versehen war, wurden 25 gr Natrium auf einem Oelbad erhitzt, und darauf 4 gr reine, in absolutem Amylalkohol gelöste Base gegossen, worauf sofort eine heftige Reaktion begann. Sobald diese nachliess, wurde siedender Amylalkohol nachgegossen, bis alles Natrium verschwunden war.

Der Kolben wurde nun mit Wasser versetzt, und die sich bildenden Schichten getrennt. Der gelbgefärbte Amylalkohol wurde eingeengt, und hierauf im Vaccuum destilliert. Der bei 330° unter 30 mm Druck noch nicht

übergehende Teil roch hässlich bitter, leider liess er sich nicht näher charakterisieren, weil er weder ein HCl-, Au-, Pt = noch Hg-Salz gab.

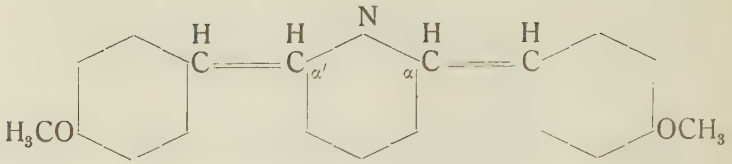
Kondensation von p-Methoxy-α′-Methyl-α-Stilbazol mit Anisaldehyd.

Da ich bei der Kondensation von 1 Mol α α′ Lutidin mit 1 Mol Anisaldehyd sehr gute Ausbeute erzielte, versuchte ich ein zweites Molekül Aldehyd an die noch freie α′-Methylpruppe des p-Methoxy-α′-Methyl-α-Stilbazol anzulagern. Dass dies möglich ist, wies Schuster[1]) bereits nach, als er Methyl-Stilbazol nochmals mit Benzaldehyd kondensierte, und so zum Dibenzyliden-α α′ Dimethyl-Pyridin gelangte.

Ich erhitzte 2 gr reine Base mit 3 gr Anisaldehyd unter Zusatz von etwas frisch geschmolzenem Zinkchlorid 8 Stunden lang im Bombenrohr auf 160—70°. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck, eine Wasserabspaltung war deutlich sichtbar. Der feste, gelbe Röhreninhalt wurde in wenig siedendem Alkohol gelöst, salzsauer gemacht, und mit Wasser versetzt. Das sich nun ausscheidende salzsaure Salz der neuen Base wurde auf einem Nutschfilter gesammelt, und mit Aether gewaschen, um die letzten Spuren Aldehyd zu entfernen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol, woraus es in goldgelben Warzen fiel, zeigte es den Schmelzpunkt 148—49°. Das salzsaure Salz des p-Methoxy-α′-Methyl-α-Stilbazol kristallisiert dagegen aus Alkohol in schönen, langen, citronengelben Nadeln, die bei 208° anfangen zu sintern, um bei 214°—15° zu schmelzen.

Leider musste ich auf eine Analyse der Base selbst, die auch von weisser Farbe, aber in Alkohol löslich ist, verzichten, da die alkoholische Lösung derselben auf dem Wasserbade Feuer fing, und nicht mehr zu retten war. Wie die Analyse der Salze beweisen, kommt ihr aber folgende Konstitution zu:

[1]) Ing. Diss. Breslau 1802 S. 30.



und ist demnach ein Di-p-Methoxy-α-α'-Stilbazol.

Salze des Di-p-Methoxy-αα'-Stilbazol.

Das salzsaure Salz.

$C_{23}H_{21}O_2N \cdot HCl$

Mol.-Gew. 379,63

als Zwischenprodukt bei der Verarbeitung des Bombenröhreninhaltes erhalten zeigte oben angegebenes Verhalten.

Analyse:

0,1542 gr Substanz gaben
0,0576 gr AgCl

Ber. f. ob. Formel:	Gef.:
Cl = 9,33 %	9,23 %

Das Platindoppelsalz.

$(C_{23}H_{21}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$

Mol.-Gew. 1095,98

auf übliche Weise dargestellt, ist von gelber Farbe, und schmilzt bei 242—43°, während das Platindoppelsalz der Base $C_{15}H_{15}ON$ bei 204° schmolz.

Die Platinbestimmung lieferte folgendes Ergebnis:

0,0811 gr Substanz gaben
0,0145 gr Pt

Ber. f. ob. Formel:	Gef.:
Pt = 17,78%	17,87%

Das Quecksilberdoppelsalz.

$C_{23}H_{21}O_2N \cdot HCl \cdot HgCl_2$

Mol.-Gew. 650,53%

fällt in gelben Flocken, die aus Wasser umkristallisiert den Schmelzpunkt 236—37° hatten. Das Quecksilber-

doppelsalz des p.-Methoxy-α'-Methyl-α-Stilbazol schmolz bei 209—10°.

Analyse: Hg Bestimmung.

0,0929 gr Substanz gaben
0,0695 gr HgS

Ber. t. ob. Formel:	Gef:
Hg = 30,74 %	31,0 %

Das salpetersaure Salz.

$C_{23}H_{21}O_2N \cdot HNO_3$

Mol. Gew. 406,22

fällt bei der Chlorbestimmung des salzsauren Salzes im Filtrat. Es kristallisiert aus heissem Wasser in schönen, gelben, seidenglänzenden Blättchen, die bei 148—9° glatt schmelzen.

Elementaranalyse:

0,0890 gr Substanz gaben
0,2272 gr CO_2 und
0,0454 gr H_2O

Ber. f. ob. Formel:	Gef.:
C = 67,94%	69,62%
H = 5,45%	5,70%

Die Differenzen der Analysenresultate mit der theoretischen Menge C und H erklären sich aus der geringen Menge Substanz, die ich unter den Händen hatte; auf eine zweite Analyse musste aus Mangel an Substanz verzichtet werden.

Es lag aber auch hier ein vom salpetersauren p-Methoxy-α'-Methyl-α-Stilbazol verschiedenes Salz vor, das aus Wasser in hellgelben, verfilzten, glänzenden Nadeln kristallisierte, und bei 130—31° schmolz.

Kondensation von αγα'-Collidin mit Anisaldehyd.

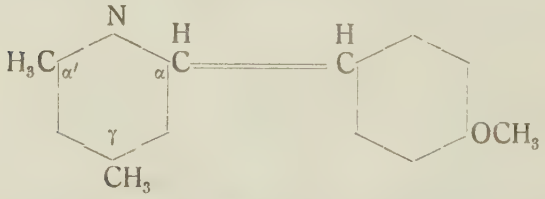
5 gr γ-Collidin wurden mit 7,5 gr Anisaldehyd und etwas frisch geschmolzenem Zinkchlorid im geschlossenen Rohr 8 Stunden lang auf 160—70° erhitzt. Die Bombenröhre

zeigte beim Oeffnen keinen Druck, Wassertropfen schwammen auf dem grünlichgelbfluoreszierenden, dickflüssigen Röhreninhalt. Derselbe wurde in Alkohol gelöst, salzsauer gemacht, und vom unverbrauchten Aldehyd durch Wasserdampfdestillation befreit; nachdem dies geschehen, wurde die salzsaure Lösung von den Schmieren abfiltriert, und mit Natron alkalisch gemacht. Jetzt ging das nicht in Reaktion getretene γ Collidin mit Wasserdämpfen über. Hierauf wurde der Kolbeninhalt ausgeäthert, der mit Stangenpottasche ca 24 Stunden lang getrocknete Aether wurde grösstenteils durch Destillation wiedergewonnen, der Rest einer Vaccuumdestillation unterworfen; bei 230—40° unter 20 mm Druck ging die Hauptmenge als dickflüssiges, rötlich gefärbtes Oel über. Diese Fraktion wurde noch einmal destilliert, und ging jetzt bei 230—35° und 26 mm Druck als schwach gelb gefärbtes Oel über. Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate.

0,1786 gr Substanz gaben
0,5253 gr CO_2 und
0,1164 gr H_2O

Ber. für $C_{16}H_{17}ON$	Gef:
C = 80,29%	80,22%
H = 7,16%	7,29%

Die Base hat folgende Konstitution:



und ist demnach ein p-Methoxy-α'-γ-Methyl-α-Stilbazol.

Die Base ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Aether und heissem Alkohol; mit den Säuren bildet sie Salze, mit den Salzen der Schwermetalle wiederum Doppelsalze.

Salze des p-Methoxy-α′γ-Methyl-α-Stilbazol.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$C_{16} H_{17} O N . H Cl . Hg Cl_2$

Mol.-Gew. 545,5

fällt aus der verdünnten, alkoholischen, salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Quecksilberchlorid. Aus heissem Wasser umkristallisiert, scheidet es sich im Filtrat sofort wieder in citronengelben Flocken aus, die nach dem Trocknen bei 105° den Schmelzpunkt 190° zeigten.

Analyse:

0,3127 gr Substanz gaben
0,1320 gr HgS

Ber. f. ob. Formel:	Gef.
Hg = 36,66 %	36,37 %

Das Platindoppelsalz.

$(C_{16} H_{17} O N H Cl)_2 Pt Cl_4$

Mol. Gew. 887,8

fiel in citronengelben Nädelchen, die bei 176—77° schmelzen.

Goldbestimmung:

0,1619 gr Substanz gaben
0,0357 gr Pt

Ber. f. ob. Formel:	Gef:
Pt = 21,94%	22,05%

Das Golddoppelsalz.

$C_{16} H_{17} O N \cdot H Au Cl_4$

Mol. Gew. 579,15

sind ockergelbe Flocken, die sich in Alkohol lösen, aber erst auf Wasserzusatz wieder ausfallen. Smp. 175 bis 76° Analyse (Goldbestimmung):

0,1847 gr Goldsalz gaben
0,0627 gr Au

Ber: Au = 34% gef.: 33,95%

Das Di-p-Methoxy-γ-Methyl-αα′-Stilbazol.

Die bei der Kondensation von γ Collidin und Anisaldehyd erhaltenen schwarzbraunen Schmieren wurden in

heissem Alkohol gelöst und filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt, und das sich ausscheidende salzsaure Salz mit Kalilauge zersetzt. Die sich in grauen Flocken abscheidende Base wurde ausgeäthert. Der mit Kaliumkarbonat getrocknete Aether schied beim Verdunsten die Base in warzenähnlichen Gebilden aus, die abfiltriert und mit Alkohol gut gewaschen wurden. Die Base war jetzt rein weiss, und schmolz, nachdem sie längere Zeit im Vaccuumexsiccator getrocknet wurde, bei 132—33° glatt zu einer klaren, hellgelben Flüssigkeit.

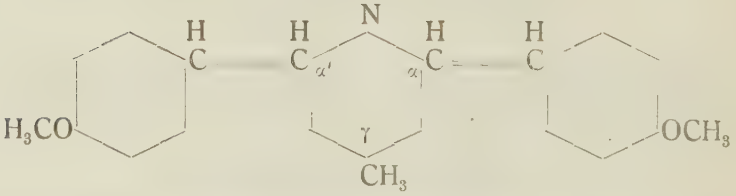
Ich vermutete in diesem Körper eine Base, welche dadurch entstanden sein konnte, dass sich 2 Moleküle Anisaldehyd an ein Molekül $\alpha\gamma\alpha'$-Collidin in α- und α'-Stellung anlagerten. Dass dies tatsächlich der Fall war, bewies die Analyse des Körpers selbst, und die seiner Salze.

Die Elementaranalyse lieferte folgendes Ergebnis:

0,1206 gr Substanz gaben
0,3552 gr CO_2 und
0,0710 gr H_2O

Berechnet f. d. Formel:	Gef.:
$C_{24}H_{23}O_2N$	
C = 80,62%	80,33%
H = 6,49%	6,58%

Der Base kommt folgende Konstitution zu:



und kann als Di-p-Methoxy-γ-Methyl-$\alpha\alpha'$-Stilbazol bezeichnet werden.

Dasselbe ist in Aether leicht löslich, in kaltem Alkohol nahezu unlöslich; mit den Säuren bildet es Salze, mit den Salzen der Schwermetalle Doppelsalze.

Salze des Di-p-Methoxy-γ-Methyl-αα′-Stilbazol.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$C_{24}H_{23}O_2N \cdot HCl \cdot HgCl_2$

Mol.-Gew. 663,77

lässt sich aus Alkohol gut umkristallisieren, und fällt daraus in citronengelben Flocken, die bei 177° anfangen zu sintern, aber erst bei 192° schmelzen.

Analyse:

0,2365 gr Substanz gaben
0,0821 gr HgS

Berechnet f. ob. Formel:	Gef.:
Hg = 30,13%	29,91%

Das Platindoppelsalz.

$(C_{24}H_{23}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$

Mol.-Gew. 1123,94

fällt in gelben Flocken, und lässt sich nicht umkristallisieren. Es schmilzt bei 178—79° unter Zersetzung.

Analyse (Platinbestimmung)

0,0894 gr Substanz gaben
0,0157 gr Pt

Berechnet f. ob. Formel:	Gef.:
Pt = 17,33%	17,56%

Das Golddoppelsalz.

$C_{24}H_{23}O_2N \cdot HAuCl_4$

Mol.-Gew. 697,21

sind gelbe Flocken, die sich nicht umkristallisieren lassen, sie wurden daher in salzsaurem Alkohol gelöst, und der Alkohol filtriert, das Filtrat mit Wasser versetzt. Das Salz schmilzt glatt bei 150—51°.

Analyse: (Goldbestimmung)

0,0953 gr Substanz gaben
0,0268 gr Au

Ber. f. ob. Formel:	Gef.:
Au = 28,28%	28,12%

Ueber Farbstoffe in der Pyridinreihe.

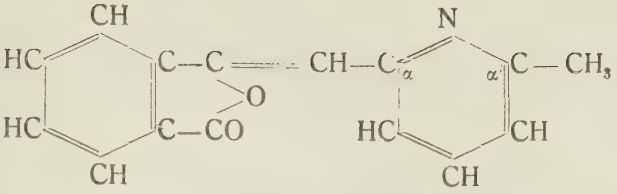
Im Anschluss an vorstehende, an der Universität zu Breslau unter Herrn Prof. Ahrens ausgeführten Untersuchungen unternahm ich im Laboratorium der Herren Professoren Nietzki und Rupe, wo bekanntlich die Wiege manch wertvollen Farbstoffes stand, Versuche zur Darstellung von Farbstoffen durch Kondensationen des sehr reaktionsfähigen α α′ Lutidins mit Säureanhydriden und Aldehyden.

I. Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf αα′-Lutidin.

5 gr α α′ Lutidin und 5 gr Phtalsäureanhydrid wurden unter Zusatz von ca 3 gr frisch geschmolzenem Chlorzink in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen im Oelbad 5 Stunden lang auf 150—60° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete einen festen, dunkelroten Kuchen, der sich in heissem Alkohol ziemlich leicht löste; es wurde von den gebildeten Schmieren abfiltriert, und das Filtrat hierauf mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Aus dieser Lösung schied sich das α′ Methyl-α-Pyrophtalon in langen, weichen, kupferfarbig metallisch glänzenden Nadeln aus, die abgenutscht, und mit verdünntem Alkohol nachgewaschen wurden. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert fiel das α′ Methyl-α-Pyrophtalon wieder in oben beschriebenen Nadeln aus, die bei 212° unter Blutrotfärbung schmelzen. Der Körper erwies sich wie alle Pyrophtalone als ein Farbstoff, der Seide, Wolle und tannierte Baumwolle citronengelb anfärbt. Die Reaktion ist nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_8H_4O_3 + C_7H_9N = C_{15}H_{11}O_2N + H_2O$$

Der Base kommt also folgende Konstitutionsformel zu, was auch die Analyse des Körpers bewies:

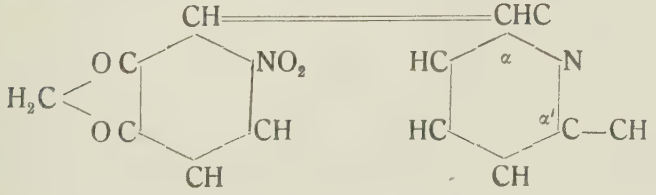


Elementaranalyse: 0,1290 gr Substanz gaben:
0,3586 gr CO_2
0,0552 „ H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{11}O_2N$ (Mol. Gew. 237,09)	
C = 75,92%	75,81%
H = 4,67%	4,78%

II. Ueber Kondensation von αα′-Lutidin mit o-Nitropiperonal.

Molekulare Mengen Base und Aldehyd wurden unter Zusatz von etwas frisch geschmolzenem $ZnCl_2$ 6 Stunden lang im Oelbad auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete einen festen, gelben Körper, der in salzsaurem Alkohol gelöst, und hierauf einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wodurch der nicht in Reaktion getretene Aldehyd entfernt wurde. In alkalischer Lösung wurde das unverbrauchte α α′ Lutidin übergetrieben, und der erkaltete Kolbeninhalt ausgeäthert. Der mit Stangenpottasche getrocknete Aether wurde filtriert, und das Filtrat im Vaccuumexsiccatur verdampft, wobei sich die Base, ein o-Nitro-α′-Methyl- α-Stilbazol, in schönen, gelben Nadeln ausschied. Sie wurde auf einem Nutschfilter gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen, und aus einem Alkohol-Aethergemisch (2 : 1) umkristallisiert. Die Base zeigte den Smp. 103° und hatte folgende Konstitution:



Dies bewies die Analyse. Es gaben
0,1310 gr Substanz
0,2972 gr CO_2
0,0507 „ H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{12}N_2O_2$ Mol. Gew.: 284,11	
C = 61,91%	61,86%
H = 4,25%	4,33%

Salzsaures Salz.
$C_{15}H_{12}N_2O_4 \cdot HCl$ Mol-Gew. 320,57

wurde als Zwischenprodukt bei der Gewinnung der Base erhalten. Es ist ein schön sattgelb ausehendes Salz, das sich aus Wasser leicht umkristallisieren lässt, und daraus in gelben Flocken fällt. Es schmilzt bei 230° unter Schwärzung.

Analyse (Chlorbestimmung.)
0,1947 gr Substanz gaben 0,0867 gr AgCl

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden;
Cl = 11,06%	11,01%

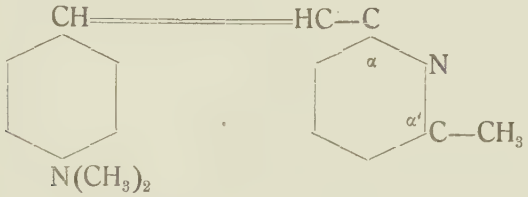
Die salzsaure Lösung der Base zieht auf tannierter Baumwolle, Wolle und Seide in gelber Nüance.

III. Ueber Kondensation von αα′-Lutidin mit p-Dimethylamidobenzaldehyd.

5 gr αα′ Lutidin und 7 gr p-Dimethylamidobenzaldehyd wurden unter Zusatz von ca 3 gr frisch geschmolzenem $ZnCl_2$ 8 Std. lang auf 190—200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete eine feste, lackartige, bordeauxrote Masse, die in heissem Alkohol gelöst, und von gebildeten Schmieren abfiltriert wurde. Die geringen Mengen der nicht in Reaktion getretenen Komponenten wurden durch Wasserdampfdestillation entfernt, und hierauf der alkalische Kolbeninhalt ausgeäthert. Der Aether, welcher prachtvoll grünfluorescierte, wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet, filtriert, und grösstenteils durch Destillation zurückgewonnen, der Rest im Vaccuumexsiccator ver-

dampft, wobei sich die Base, ein p-Dimethylamido-α'-Methyl-α-Stilbazol in gelblichen Nadeln ausschied, die nach zweimaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 192° zeigten.

Ueber die Konstitution der Base



gab bereits eine Stickstoffbestimmung Aufschluss.

Es gaben 0,0990 gr Substanz 10,7 ccm N bei 18° und 726 mm.

Berechnet f. d. Formel:	Gefunden:
$C_{16}H_{18}N_2$ Mol. Gew. 238,16	
N = 11,79%	11,85%

Die Verbindung ist eine starke Base, die anfangs fast farblos ist, beim Trocknen jedoch lebhaft zinnoberrot wird. In verdünnten Säuren löst sie sich mit tief bordeauxroter Farbe, auf tannierter Baumwolle gibt das Chlorhydrat ein schönes Rot, auf Wolle und Seide ein Orange.

Die freie Base lässt sich leicht aus verdünntem Alkohol umkristallisieren, in Benzol und Aether ist sie leicht- in Wasser ziemlich schwer löslich.

Salzsaures Salz.

$C_{16}H_{18}N_2 . HCl$ Mol. Gew. 274,62

entsteht beim Lösen der Base in verdünnter Salzsäure; es ist in Wasser leicht löslich, und kristallisiert aus einer koncentrierten, wässrigen Lösung in schönen, rubinroten Nadeln, die bei 271° schmelzen.

Analyse (Chlorbestimmung.)

0,1735 gr salzsaures Salz gaben
0,0898 „ AgCl

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Cl = 12,91%	12,80%

Verschiedene Kondensationsversuche von αα′ Lutidin mit Bernsteinsäureanhydrid und Protocatechualdehyd lieferten negative Resultate.

Teil II.

Ueber Organomagnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu neuen Synthesen.

Für Zwecke der Synthese kamen von Organometallen bis vor einigen Jahren fast ausschliesslich die Alkylverbindungen des Zinks und des Quecksilbers, sowie die Natrium und Kupferverbindungen der Acetylene in Betracht. Besonders wichtig erschienen die Zinkalkyle, deren Entdeckung durch Frankland in das Jahr 1849 fällt, wegen ihrer ausserordentlichen Reaktionsfähigkeit. Dieser Forscher fand die schöne Methode zur Darstellung von Oxysäuren aus Oxalsäurediäthylester und Zinkalkylen. Rieth und Beilstein sowie Wagner studierten die Umsetzung von Zinkmethyl und Zinkäthyl mit Aldehyden, welche sekundäre Alkohole lieferten, Saytzew diejenige mit Ketonen, welche zu tertiären Alkoholen führte. Butlerow stellte 1864 die ersten Vertreter dieser Körperklassen dar als Endprodukte der Wechselwirkung von Säurechloriden und Zinkalkylen. 1874 fanden Wagner, Saytzew, Sorokin und Kannonikoff, dass man durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Fettsäureester leicht sekundäre und tertiäre Alkohole darstellen kann.

Die Zinkalkyle entstehen durch Einwirkung von Zink auf Jodalkyle, wobei sich zunächst Alkylzinkjodide bilden, die sich beim Erhitzen umsetzen in Zinkalkyl und Jodzink nach folgender Gleichung:

$$C_2H_5J + Zn = J \cdot Zn\,C_2H_5$$
$$2\,J\,Zn\,C_2H_5 = Zn\,(C_2H_5)_2 + Zn\,J_2.$$

Zur Darstellung von Zinkäthyl verfährt man am besten so, dass man Zinkspähne, die man vorher angeäzt hat, oder Zinkkupfer mit Jodäthyl übergiesst. Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich alsdann die Bildung von J. ZnC_2H_5, das sich in grossen, durchsichtigen Kristallen abscheidet, und durch Erhitzen im Kohlensäurestrom Zinkäthyl liefert [1]).

Da die Zinkalkyle unangenehm riechende Flüssigkeiten sind, die an der Luft stark rauchen, und sich leicht entzünden, daher nur in einer Kohlensäureatmosphäre gehandhabt werden dürfen, und ausserdem auf der Haut schmerzhafte Brandwunden verursachen, war es eine glückliche Idee H. Fleck's, einem Schüler Lothar Meyer's, an Stelle der Zinkalkyle die Magnesiumalkyle für synthetische Zwecke zu verwenden [2]).

Die Magnesiumalkyle wurden im Jahre 1858 von Hallwachs und Schaffarik [3]) zum erstenmal erwähnt, und kurze Zeit von Cahours eine kleine Abhandlung darüber geschrieben [4]), worauf sie lange Zeit keine Beachtung fanden. Erst im Jahre 1890 nahm Philipp Löhr [5]) die Untersuchungen über Magnesiumalkylverbindungen wieder auf, und studierte eifrig die Methoden ihrer Erzeugung, ihre Zusammensetzung, und ihre charakteristischen Eigenschaften. Die von ihm dargestellten Verbindungen sind das Magnesiumdiäthyl, — dimethyl und — dipropyl. Sie sind durch ihre ausserordentliche Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet, und haben nicht die bekannten unangenehmen Eigenschaften der Zinkalkyle, von denen sie sich sehr wesentlich durch ihre Unschmelzbarkeit, Nichtflüchtigkeit, und durch ihre Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unterscheiden.

---

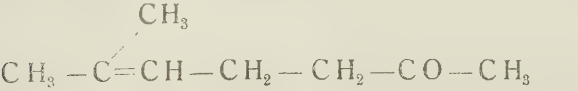
[1]) Annalen 152. 220; Ber. 26 R. 88 C. 1900. II. 560.
[2]) Annal. d. Ch. 276. 134 [1893].
[3]) Annal. d. Ch. 109. 206 [1858].
[4]) Annal. d. Ch. 114. 240
[5]) Annal. d. Ch. 261. 72.

Dass Magnesiumalkyle den Verlauf von Reaktionen in derselben Richtung bedingen, hat bereits Fleck in seiner oben citierten Arbeit gezeigt; er hat z. B. die Bildung von Trimethylkarbinol bei der Einwirkung von Magnesiummethyl auf Acetylchlorid nachgewiesen. Andererseits geht aber auch aus seinen Untersuchungen hervor, dass freie Magnesiumalkyle in der synthetischen Chemie nicht den Wert haben, wie die historisch so interessanten Zinkalkyle, denn das Arbeiten mit den freien Magnesiumalkylen ist sehr unbequem, da sie weder flüchtig, noch in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich sind.

Erst in neuerer Zeit als sich ergeben hatte, dass man die freien Magnesiumalkyle durch die meist leicht löslichen, primären Einwirkungsprodukte von Halogenalkylen auf Magnesium ersetzen kann, sind magnesiumorganische Verbindungen, vielfach mit glänzendem Erfolg, zu Synthesen verwertet worden.

Im Jahre 1898 benützte Ph. Barbier[1]) bei der Darstellung von Dimethylheptenon

aus Methylheptenon



anstatt des gewöhnlich bei der Reaktion von Saytzew gebrauchten Zinks das Magnesium. Es ergab sich, dass es nicht notwendig ist, erst freies Magnesiummethyl darzustellen, sondern, dass man $MgCH_3$ direct auf die Aetherlösung von Methylheptenon einwirken lassen kann. 2 Jahre später zeigte Grignard[2]), dass Magnesium und

[1]) Compt. rend. **128**. 110.

[2]) Compt. rend. **130**. 1322. [1900].
Compt. rend. **132**. 336. 558. 560.

zahlreiche organische Haloidverbindungen, besonders leicht Alkyljodid resp. — bromid in Gegenwart von absolut trockenem und alkoholfreiem Aether miteinander reagieren, und Verbindungen von der allgemeinen Formel R. Mg. Hal. bilden, welche gewöhnlich ätherlöslich sind. Er fand sogleich, dass die ätherischen Lösungen dieser gemischten Organomagnesiumverbindungen sehr gut auf auf Ketone, Aldehyde, Acetylchlorid, Ameisensäure und Essigsäureester reagieren. indem diese in die entsprechenden Alkohole umgewandelt werden.

Die Reaktion zwischen organischen Haloidverbindungen und Magnesium in ätherischer Lösung bezeichnet man seitdem, dem Entdecker zu Ehren, als Grignardsche Reaktion.

Dieselbe erregte viel Interesse, und den ersten Untersuchungen Grignards folgten alsbald eine Reihe von Arbeiten anderer, in erster Linie französischer Forscher. Diese Arbeiten haben zunächst ergeben, dass für synthetische Zwecke anstatt Zink in vielen Fällen Magnesium gebraucht werden kann, und machten daher die durch die klassischen Synthesen von Frankland, Butlerow Saytzew und anderen erschlossenen Körper sehr zugänglich. Es zeigte sich auch, dass die Magnesiumorgano- den Zinkorganoverbindungen durch leichtere Handhabung, allgemeine Verwendbarkeit, und bessere Ausbeuten überlegen sind.

Diese Reaktion dient heute zur Synthese von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Karbonsäuren, wozu auch vorliegende Arbeit einen Beitrag liefert, ferner zur Synthese von Aethern, Ketonen, Aldehyden, Phenolen, Chinolen, und noch anderen Verbindungen. Daher betätigten sich die Chemiker der verschiedensten Nationen auf diesem Gebiete, unter anderen auch Prof. Rupe und seine Schüler Lotz, Liechtenhahn, Emmerich und Bürgin. Letzterer beobachtete, dass Cinnamylchlorid in ätherischer Lösung mit Magnesium ganz normal reagiert; versucht man jedoch das gebildete Grignardsche Salz

an einen Aldehyd oder an ein Keton anzulagern, so beobachtet man keine Einwirkung. Versetzt man es mit Wasser, so erhält man ein Gemenge zweier Kohlenwasserstoffe, erstens einen festen von der Formel:

$$C_6H_5 . CH=CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH=C_6H_5$$

also ein 1—6 Diphenyl-hexadien 1—5, und einen flüssigen von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH—CH_2 . CH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2 . CH=CH . C_6H_5 \end{array}$$

den die beiden Forscher als 1,4 Diphenyl-1-aethyl-buten-3 benannten, und deren Entstehung sie nach folgenden Gleichungen erklärten:

I. $2C_6H_5 . CH=CH . CH_2Cl + Mg =$
$C_6H_5 . CH=CH . CH_2 . CH_2 . CH=CH . C_6H_5 + MgCl_2$

II. $C_6C_5 . CH=CH . CH_2MgCl + C_6H_5CH=CH . CH_2MgCl =$

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH . CH(MgCl)CH_2MgCl \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + 2H_2O = \\ \quad CH_2 . CH=CH . C_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . CH_2 . CH_3 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad + 2\ Mg \begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown OH \end{array} \\ \qquad\quad CH_2 . CH=CH . C_6H_5 \end{array}$$

Im zweiten Fall lagerte sich also 1 Mol der Magnesiumverbindung an die Doppelbildung eines zweiten Moleküls an.

Es war daher nicht ohne Interesse, das Verhalten anderer ungesättigter Magnesiumverbindungen zu untersuchen, zumal Grignard[1]) schon gezeigt hat, dass Allyljodid sich anders als die gesättigten Halogenverbindungen verhält, indem hier zur Hälfte eine Verbindung $C_2H_5MgI . C_3H_5I$ oder ein Komplex derselben entsteht, welche nicht mehr die Reaktionsfähigkeit der Organomagnesiumverbindungen besitzt. Houben[2]) fand, dass

---

[1]) Ann. de Ch. et Phys. [7]. **24.** 450 [1901[.

[2]) Ber. **36.** 2898 [1903].

auch Allylchlorid und -bromid sich so verhalten. Andererseits ist es Jaworski[1]) und anderen russischen Forschern in letzter Zeit gelungen, eine nahezu quantitative Ausbeute an Alkoholen der Allylreihe zu erhalten, indem sie Magnesiumband zuerst mit Allyljodid oder -bromid in ätherischer Lösung anätzten, und dann gut mit Aether wuschen. Dieses so präparierte Magnesium wurde mit 10—20 ccm Aether übergossen, und dazu ein Gemisch von Halogenalkyl und Karbonylverbindung tropfenweise zugegeben. Die weitere Verarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in gewöhnlicher Weise.

Später fand jedoch auch Houben[2]), dass bei der Bereitung der Alkylmagnesiumhaloide als Nebenprodukte Kohlenwasserstoffe auftreten können, in umso grösserer Menge, je grösser der mit dem Halogen verbundene Komplex ist. So gibt z. B. Isoamylbromid zu 10—15% Diisoamyl, Benzylbromid zu 30—35% Dibenzyl, Isohexyljodid gar bis zu 50% Dihexyl.

Auf Anregung von Herrn Prof. Rupe untersuchte ich daher das Verhalten von ω-Bromstyrol auf Magnesium in ätherischer Lösung, und fand, dass in grösserer Menge eine normale Magnesiumhalogenverbindung entsteht; nur ein kleiner Teil dieser letzteren setzt sich mit einem zweiten Mol. Bromstyrol um unter Bildung des Kohlenwasserstoffes Diphenylbutadiën nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH=CH\,MgBr + BrCH=CH . C_6H_5 = C_6H_5 . CH=CH . CH=CH . C_6H_5 + MgBr_2$$

Hierauf führte ich die Untersuchungen von Rupe und Bürgin[3]) über das Verhalten der Halogenderivete des Hydrozimtalkohols gegenüber Magnesium weiter fort, indem ich nach ihren Angaben 1 Phenyl-3-brompropan darstellte, und dasselbe der Grignardschen Reaktion

[1]) Chem. Centralbl. 1908, II. 1412. Tarassow ibid. 1910. I. 739. Kusjmin ibid. 1910. I. 739 etc.

[2]) Ber. **36**. 3084. [1903].

[3]) Ber. **43**. Heft I. S. 177.

unterwarf. Ihre Vermutung, dass sich die Halogenderivate des Hydrozimtalkohols gegenüber Magnesium normal verhalten würden, da hier keine Lückenbindung vorhanden ist, hat sich vollauf bestätigt; man erhält ein normales Grignardsches Salz.

Behandelt man dasselbe mit trockener Kohlensäure, und verarbeitet man das Reaetionsprodukt nach der bekannten Methode, so erhält man leicht die γ Phenylbuttersäure in einer Ausbeute von 58% der Theorie und in tadelloser Reinheit vom Smp. 52° (Fittig und Wolf: 51,7%).

Der Mechanismus der Reaktion vollzieht sich in folgendem Sinne:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2Br \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2CH_2MgBr \xrightarrow{CO_2}$$

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.COOMgBr \xrightarrow{H_2O}$$

$$C_6H_5.CH_2.CH_2CH_2.COOH + Mg(OH)Br$$

γ-Phenylbuttersäure.

Diese Säure war bisher nur schwer zugänglich, da man zuerst die Phenylparaconsäure darstellen musste, diese in Phenyl-β,γ-crotonsäure verwandelte, und dann erst mit Natriumamalgam zur Phenylbuttersäure reduzierte [1]).

Durch Anlagerung von Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Acetophenon und Menthon gelangte ich im ersten Falle zum entsprechenden Alkohol und Kohlenwasserstoff, in den anderen dagegen nur zum Kohlenwasserstoff. Da ich von ihnen auch optische Konstanten bestimmt habe, so sei es mir gestattet, noch einiges über den Wert derselben zu sagen.

Den ersten Platz unter den Forschern, welche sich bemühten, Beziehungen zwischen der Konstitution organischer Verbindungen und dem Brechungs- und Zerstreuungsvermögen derselben festzustellen, gebührt vor

[1]) Fittig u. Jayne. Ann. d. Ch. 216. 97. [1882]. Kipping u. Hill. Journ. Chem. Soc. 75. 144. [1899].

allem J. W. Brühl, der auf der von Biot, Arago, Dulong, Gladstone, Landolt geschaffenen Grundlage weiter arbeitend, Regeln über das optische Verhalten ungesättigter Verbindungen aufstellte[1]). Mit Hilfe dieser Regeln gelang es nicht nur den Sättigungsgrad solcher Körper zu bestimmen, sondern auch eine Entscheidung darüber abzugeben, ob konjugierte Doppelbindungen verliegen. Diese spectrachemische Methode zur Aufklärung der Konstitution der Körper ist besonders da wertvoll, wo die Substanzen gegen chemische Operationen empfindlich sind: jedoch muss diese Untersuchung mit der chemischen immer noch Hand in Hand gehen, so lange wir über den Grad der Sicherheit der Methode nichts wissen.

K. Auwers und F. Eisenlohr haben sich in neuester Zeit bemüht denselben festzustellen, und sind bereits in der Lage über einige Fälle von Konstitutionsbestimmungen auf optischem Wege zu referieren[2]), wobei sie sich unter Anderen auf von Rupe und Klages dargestellte Körper und deren Ansichten über die Konstitution derselben beziehen.

Soll das relative Brechungsvermögen von Substanzen mit verschieden hohem Molekulargewicht verglichen werden, so gibt man nach Auwers zweckmässig statt der Mol. Refraktionen den 100fachen Wert der spezifischen Refraktion an für die er das Zeichen Σ_α oder Σ_D vorschlägt. Man erhält durch diese Grössen durch Multiplikation der theoretischen und der gefundenen Mol. Refraktionen mit dem Faktor $\frac{100}{\text{Mol.-Gew.}}$. Die Exaltationen dieser Werte sind dann direkt vergleichbar, und scheinbare Anomalien werden zum Verschwinden gebracht, wie folgendes Beispiel es zeigt: Rupe und Bürgin erhielten durch Einwirkung von Cinnamylchlorid auf Magnesium, wie schon oben er-

[1]) B. 40. 878. 1153.

[2]) Ber. 43. Heft 5. S. 806 u. 827.

wähnt ein 1,4 Diphenyl-1-aethyl-buten-3, das eine verhältnismässig viel bedeutendere Exaltation im Brechungsvermögen aufwies als das Styrol: $C_6H_5-CH=CH_2$, nämlich für $M_D + 2{,}14$ statt + 0,90 beim Styrol. Vergleicht man nun aber die specifischen Refraktionen, so findet man für Σ_D bei diesen beiden Körpern, deren Mol.-Gewicht 108 und 236 sind, die nahe bei einander stehenden Werte 0,92 und 0,83.

Bis jetzt sind nur 2 Gruppen von Verbindungen mit erhöhter Mol.-Refraktion bekannt geworden, die keine konjugierten Doppelbindungen besitzen, nämlich die von Wallach erforschten Methenderivate mit semicyklischer Doppelbindung, und die Verbindungen, in deren Molekülen ein Dreiring von Kohlenstoffatomen anzunehmen ist. Besonders stark ist aber die Exaltation, wenn der Dreiring mit einer Doppelbindung konjugiert ist. Dass aber nicht jede Art von konjugierten Doppelbindungen Exaltationen hervorruft, ist bereits von Brühl erkannt worden, denn er fand, dass die Atomgruppierung $O=C-C=O$ optisch unwirksam ist. Auwers und Eisenlohr konnten an einem grösseren Beobachtungsmaterial feststellen, dass ganz allgemein der Zutritt von Seitenketten an die centralen Kohlenstoffatome eines konjugierten Systems dessen optische Wirksamkeit herabsetzt; auch pflegt mit steigender Zahl derartiger Seitenketten die optische Anomalie der Substanzen, namentlich in Bezug auf ihr Brechungsvermögen, immer mehr verringert zu werden. Im allgemeinen sinkt der exaltierende Einfluss konjugierter Systeme im Sinne folgenden Schemas:

I.

$$-CH=CH-CH=CH \longrightarrow$$

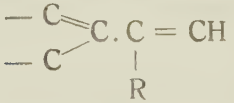
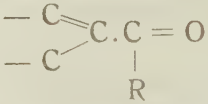
$$-CH=C(R)-CH=CH \longrightarrow$$

$$-CH=C(R)-C(R')=CH$$

II. $-CH=CH.CH=O$ → $CH=CH.C=O$ (R) / $CH=C.CH=O$ (R′)

$CH=C.C=O$ (R′, R)

Dabei ist noch zu bemerken, dass auch eine Ringbildung, die in ein konjugiertes System eingreift, ebenso wie eine andere Seitenkette der optischen Exaltation entgegenwirkt; cyklische Verbindungen, die nach dem Typus

 und 

gebaut sind, ähneln daher in ihrem optischen Verhalten den entsprechenden acyklischen Substanzen:

$-CH=C-C=CH$ (CH_3R) und $-CH=C-C=O$ ($CH_3.R$)

Ein System, das in angegebener Weise durch Substitution verändert worden ist, heisst eine „gestörte Konjugation“, da die Wirkung der Substituenten auf eine Beeinträchtigung oder Störung des optischen Effektes der Konjugation hinausläuft. Man kann also ungestörte, einfach gestörte, und mehrfach gestörte Konjugationen unterscheiden.

Der Einfluss von Störungen der Konjugationen macht sich auch dann geltend, wenn der störende Substituent selbst eine Doppelbindung enthält, und durch seinen Eintritt die Zahl der Konjugationen im Molekül erhöht wird. Diese Stösungen der Konjugationen kann sich so stark geltend machen, dass das Brechungsvermögen der untersuchten Substanz normal oder fast normal ist, und man glauben könnte einen Körper ohne konjugierte Doppelbindungen vor sich zu haben. In zweifelhaften Fällen ist daher unbedingt die von Brühl in die Wissenschaft eingeführte Mol-Dispersion zur Entscheidung heranzuziehen.

Experimenteller Teil.

ω-Bromstyrol aus Zimtsäure.

Das von Fittig und Binder aus Zimtsäuredibromid durch Kochen mit Wasser erhaltene ω-Bromstyrol wurde in kurzer Zeit und guter Ausbeute durch Kombination der von Fittig und Binder[1]) und von J. V. Nef[2]) gegebenen Vorschriften wie folgt aus Zimtsäure dargestellt.

100 gr Zimtsäure wurden in 500 gr heissem, wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst, und die Lösung hierauf abgekühlt, bis eben Kristalle sich ausschieden. Unter guter Eiskühlung und öfterem Umschütteln wurden dann 108 gr Brom, in ca 100 gr trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, in mehreren Portionen hinzugefügt. Nach einigen Minuten schied sich das Dibromid unter Erwärmung und schwacher Bromwasserstoffentwicklung nahezu quantitativ ab, und zwar in tadelloser Reinheit vom Smp. 105°. Das Filtrat hinterliess nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs noch ca 15 gr Zimtsäuredibromid, das auch noch hinreichend rein war, um zur Darstellung von ω-Bromstyrol dienen zu können. Smp. 193°.

Je 200 gr Zimtsäuredibromid wurden mit 1140 ccm 10% Sodalösung 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Das gebildete ω-Bromstyrol wurde von der wässrigen Lösung getrennt, letztere nochmals mit Aether

[1]) Annalen der Chem. **195**. 140.
[2]) Annalen der Chem. **308**. 267.

ausgeschüttelt, und die Hauptmenge ω-Bromstyrol mit der ätherischen Lösung vereinigt. Die mit gekörntem Chlorcalcium ca. 24 Stunden lang getrocknete, ätherische Lösung von Bromstyrol wurde filtriert, und der Aether auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rest einer Vaccuumdestillation unterworfen.

Das ω-Bromstyrol siedete bei 90° konstant unter 12 mm Druck; im Kältegemisch erstarrte es spontan zu zu einer schneeweissen Kristallmasse. Je 200 gr Zimtsäuredibromid gaben 70,5 gr reines ω-Bromstyrol.

Ueber Kohlenwasserstoffe aus ω-Bromstyrol.

In einem geeigneten Rundkolben, indem ein kräftig wirkender Rührer sich bewegt, bringt man 9,3 Magnesiumspähne, von denen etwa die Hälfte nach Baeyer und Villiger mit Jod aktiviert sind, und ca. 100 gr Aether. Versetzt man den zum leichten Sieden gebrachten Aether mit einigen Tropfen Bromstyrol, so tritt bereits nach kurzer Zeit Reaktion mit dem Magnesium ein. Schützt man den Kolben durch Umwickeln mit einem Tuch vor Wärmeabgabe, so geht die Reaktion flott zu Ende. Hierauf wird noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, und nach dem Erkalten das braungefärbte Reaktionsprodukt, dem man noch ca. 50 gr Aether zugefügt hat, mit 15% Schwefelsäure unter Kühlung und flottem Rühren zersetzt. Der Aether wird hierbei entfärbt, und ist nur noch schwach gelb gefärbt. Nach eintägigem Stehen über Chlorcalcium wurde derselbe filtriert, und auf dem Wasserbad grösstenteils abdestilliert, der Rest im Vaccuum destilliert.

Bei der Destillation unter 12 mm Druck ging bei 36° 21 gr eines stark lichtbrechenden Oeles über, das sich, wie später nachgewiesen wird, als Styrol erwies. Im Fraktionierkolben blieb ein fester, gelblich gefärbter Körper zurück, der aus absolutem Aether umkristallisiert, sich sofort wieder in perlmutterglänzenden Blättchen abschied, die den Schmelzpunkt 147—48° zeigten. Sein

ganzes Verhalten zeigte, dass hier Diphenylbutadien vorlag. 67 gr ω-Bromstyrol gaben 21 gr flüssigen und 7,2 gr festen Kohlenwasserstoff.

Flüssiger Kohlenwasserstoff.

Styrol: $C_6H_5CH=CH_2$

Der oben beschriebene flüssige Kohlenwasserstoff erwies sich bei näherer Untersuchung als schwach halogenhaltig, und wurde daher zwecks Halogenentfernung über Natrium destilliert. Er ging bei 145—46° unter gewöhnlichem Druck sehr konstant über, und hattte den dem Styrol charakteristischen Geruch. Zur weiteren Identifizierung als Styrol wurde sein Dibromid nach Zincke[1]) dargestellt.

Der Kohlenwasserstoff wurde in absolutem Aether gelöst, und mit 2 Atomgewichten Brom, das ebenfalls in Aether gelöst war, unter Eiskühlung versetzt. Das Brom wurde sehr begierig absorbiert, und erst gegen Ende der Operation färbte sich die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs rötlich. Der Aether wurde im Vaccuumexsiccator verdampft, wobei sich das Dibromid anfangs in kleinen, weissen Blättchen ausscheidet, und dann spontan zu einer weissen Masse erstarrt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol, woraus es sich sofort wieder in schönen, schneeweissen, glänzenden Blättchen abschied, zeigte es den von Zincke[1]) angegebenen Smp. 74,—74,5°.

Fester Kohlenwasserstoff:

1—4 Diphenylbutadien:

$C_6H_5 \cdot CH=CH-CH=CH \cdot C_6H_5$

Der im Fraktionierkolben bei der Vakuumdestillation hinterbliebene Rückstand, der noch nach Spuren von unverändertem ω-Bromstyrol roch, wurde zuerst aus absolutem Aether, und hierauf aus Alkohol umkristallisiert,

[1]) Annal. d. Chem. **216**. 288.

woraus er in perlmutterglänzenden Tafeln fiel, die den dem Diphenylbutadien eigenen Smp. 147—48° zeigten. Als solches wurde es ferner durch Darstellung des Dibromides nach Thiele und Schleussner[1]) identifiziert.

Der feste, reine Kohlenwasserstoff wurde in alkohol- und wasserfreiem Chloroform gelöst, und mit der berechneten Menge Brom, das ebenfalls in Chloroform gelöst war, unter Eiskühlung und öfterem Umschütteln versetzt. Hierbei schied sich in geringer Menge ein weisser, körnig kristallinischer Körper ab, der rasch abfiltriert, und mit Chloroform nachgewaschen wurde. Aus dem Filtrat schied sich beim Einengen desselben im Vaccuumexsiccator das Dibromid in schönen langen, weissen Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol den von Thiele und Schleussner angegebenen Smp. 149° hatten.

Der auf Zusatz von Brom zuerst ausgeschiedene Körper wurde aus Chloroform, worin er ziemlich schwer löslich ist, umkristallisiert, und schmolz dann glatt bei 236° unter Schwärzung. Als Nebenprodukt hatte sich das Diphenylbutadientetrabromid gebildet, das von Rebuffat dargestellt worden ist[2]). Dies ist also ein weiterer Beweis, dass der feste Kohlenwasserstoff Diphenylbutadien war.

Bei der Einwirkung von ω-Styrolbromid auf Magnesium in Aether entsteht also in grösserer Menge eine normale Magnesiumhalogenverbindung; nur ein verhältnismässig kleiner Teil dieser letzteren setzt sich mit einem zweiten Mol. Bromstyrol um unter Bildung des Diphenylbutadiens.

Ueber die Darstellung von γ-Phenylbuttersäure.

Wie ich bereits erwähnte, war die Phenylbuttersäure bisher nur schwer zugänglich, leicht ist sie

[1]) Annal. d. Chem. **306**. 198.

[2]) Gazz. chim. Ital. **15**. 107. [1885]
20. 154. [1890]

nun zu erhalten, wenn man sich nach Rupe und Bürgin[1]) 1-Phenyl-3-brompropan darstellt, und dieses mit Magnesium kombiniert. Behandelt man das gebildete Grignardsche Salz hierauf mit trockener Kohlensäure, und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man diese Säure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH_2 . CH_2 . CH_2Br \longrightarrow C_6H_5(CH_2)_3MgBr$$
$$+ CO_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOMgBr$$
$$+ H_2O \longrightarrow C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH + Mg(OH)Br$$

Bringt man wiederum in einen geeigneten Rundkolben, in dem sich ein kräftig wirkender Rührer bewegt, 3,6 gr Magnesiumspähne, die mit Jod aktiviert worden sind, und ca 80 gr absoluten Aether, und lässt man zum siedenden Aether 30 gr des Bromides langsam zutropfen, so tritt eine heftige Reaktion ein, die den Aether bis zu ihrer Beendigung im Sieden erhält. Hierauf erhitzt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, lässt den Kolbeninhalt erkalten, und leitet unter Eiskühlung in die ätherische Lösung des Grignardschen Salzes einen nicht zu lebhaften, absolut trockenen Kohlensäurestrom. Nach 2—3 Stunden besteht das Reaktionsprodukt aus einer schweren, grauen, zähen Masse. Man versetzt nun mit sauberen Eisstücken, und zersetzt das Anlagerungsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure. Die Aetherschicht wird abgehoben, und erschöpfend mit 15% Natronlauge, zwecks Gewinnung des Natriumsalzes der γ-Phenylbuttersäure, gut durchgeschüttelt. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes der Säure scheidet beim Ansäuern ein Teil derselben ab. Man extrahiert nun mit Aether, trocknet ihn über geglühtem Natriumsulfat, filtriert, und destilliert das Lösungsmittel im Vakuumexsiccator ab, wobei sich die γ-Phenylbuttersäure in weissen, fettig glänzenden Blättchen abschied, die sogleich den Smp. 52° zeigten, sie sind also vollkommen rein (Fittig u. Wolff 51,7 [2]).

[1]) Ber. 43. I. S. 177.
[2]) Annal. d. Chem. 288. 209.

Die Ausbeute betrug 15 gr = 58% der Theorie. Dass bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Magnesiumhalogenverbindungen allerlei Nebenreaktionen statthaben, ist von Schröter[1]) gezeigt worden. Als Nebenprodukt bei dieser Synthese erhält man Propylbenzol, das durch seinen Siedepunkt 157—58° und durch seinen angenehmen Geruch als solches erkannt wurde.

Um die Ausbeute vorstehender Synthese zu verbessern, wurde versucht, die Kohlensäure gleich zu Beginn der Grignardschen Reaktion einwirken zu lassen. Obwohl diese Einwirkung 2 Stunden lang stattfand, gaben 15 gr des Bromides nur 2 gr γ-Phenylbuttersäure, etwas Propylbenzol, und 9 gr des Ausgangsmaterials. Die Einwirkung des Bromides auf das Magnesium hatte also nur in geringem Masse stattgefunden.

1 Phenyl-3 chlorpropan

$C_5H_6 . CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$

Rupe und Bürgin[2]) stiessen bei der Bereitung desselben aus Hydrozimtalkohol auf Schwierigkeiten. Sie schreiben darüber: „Behandelt man Hydrozimtalkohol mit Salzsäure in der Kälte, so findet gar keine, beim Erwärmen nur eine sehr geringe Einwirkung statt. Beim Arbeiten mit Phosphortri- oder -pentachlorid entstehen grosse Mengen von Phosphorsäureester."

Durch ein Versehen bekam ich zur Darstellung von Phenylbrompropan anstatt Phosphortribromid — trichlorid in die Hände, wovon ich 80 gr langsam zu 80 gr Hydrozimtalkohol zutropfen liess. Hierbei fand eine lebhafte Reaktion statt, sodass zeitweise Kühlung nötig war. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch eine Stunde am Steigrohr auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten goss ich dasselbe auf Eis, und trennte die

[1]) Ber. **36**. 3005 [1903].
[2]) Ber. 43. I. S. 177.

wässrige Lösung von der Hauptmenge des gebildeten Chlorides. Die wässrige Lösung wurde mehreremale ausgeäthert, und die ätherische Lösung mit der Hauptmenge des Chlorides vereinigt, dann mit Kaliumbikarbonat gewaschen, und über Chlorcalcium getrocknet. Hierauf wurde der Aether filtriert, und auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen.

Das Chlorid ist eine farblose Flüssigkeit, die einen an Hydrozimtalkohol erinnernden Geruch besitzt, und die Augen zum Tränen reizt; es siedet bei 116° konstant unter 20 mm Druck.

Auch ich bemerkte das Auftreten grosser Mengen Phosphorsäureesters. Die Ausbeute an Chlorid betrug daher nur 25% der Theorie; es ist daher rationeller, nach Rupe und Bürgin[1]) das Bromid darzustellen, wobei die Ausbeute 83% der Theorie beträgt. Es gelang mir dieselbe auf 94% zu erhöhen durch dreistündiges Erhitzen des Reaktionsgemisches von Hydrozimtalkohol und Phosphortribromid auf dem Wasserbad, und durch öfteres Ausäthern der Waschwässer.

Mit Magnesium reagierte das Chlorid noch stürmischer als das Bromid, wie folgender Versuch es zeigte.

Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenylpropylmagnesiumchlorid.

20 gr 1 Phenyl-3 chlorpropan wurden auf die berechnete Menge Magnesium und 50 gr absoluten Aether einwirken gelassen; jeder Tropfen des Chlorides erzeugte eine heftige Reaktion, die den anfangs zum schwachen Sieden gebrachten Aether bis zu Ende derselben im Kochen erhielt. Hierauf wurde noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, und nach dem Erkalten die berechnete Menge frisch destillierten Benzaldehydes zufliessen gelassen, wobei jeder Tropfen ein stürmisches

[1]) Ber. 43. I. S. 177.

Aufsieden des Aethers bewirkte, und sich ein gelblich weisser Körper ausschied. Nach dem Zersetzen mit verdünnter, eiskalter Schwefelsäure wurde die Aetherschicht abgehoben, der wässrige Teil noch einmal ausgeäthert, und die ätherischen Lösungen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt, um nicht in Reaktion getretenen Aldehyd zu entfernen. Die mit Chlorcalcium getrocknete, ätherische Lösung wurde filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert, und das Residuum im Vacuum destilliert.

Bei 50° unter 10 mm Druck ging ein leichtes, klares Oel über, das als Propylbenzol identifiziert wurde, und wie ich gleich hier erwähnen will, immer als Nebenprodukt 15—20% auch bei folgenden Reaktionen auftrat. Hierauf stieg das Thermometer rasch auf 190°, und jetzt destillierte ein schweres, farbloses Oel über, das aber bereits im Kühlrohr zu langen, weissen Nadeln erstarrte. Es wurde daher die Destillation unterbrochen, und das im Fraktionierkolben befindliche, dickflüssige, braune Oel mit einem festen Kriställchen angeimpft, worauf es zu einem Kristallbrei erstarrte. Derselbe wurde scharf abgesaugt, und mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen. Aus gewöhnlichem Alkohol kristallisierte der feste Körper, in derben, schneeweissen Tafeln, wobei öfters typische Zwillingskristalle beobachtet wurden; aus Methylalkohol erhielt ich 2 cm lange Kristalle, die lebhaft an die Kristallform des Bergkristalls erinnerten. Bei 47° schmolzen die Kristalle glatt zu einer klaren Flüssigkeit.

Die Elementaranalyse des Körpers ergab, dass hier ein Alkohol und zwar ein 1,4 Diphenyl-butanol-1 vorlag

Elementaranalyse: 0,1378 gr Substanz gaben
0,4280 gr CO_2
0,1017 gr H_2O

Berechnet für: $H_{16}H_{18}O$	Gefunden:
Mol.-Gew. 226,13	
C = 84,90%	84,71%
H = 8,02%	8,25%

Die Reaktion war also in folgender normaler Weise verlaufen:

$$C_6H_5COH + C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2MgCl =$$

$$C_6H_5.C\begin{cases} H \\ O\,MgCl + HOH \\ CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5 \end{cases} = Mg\begin{cases} Cl \\ OH \end{cases} =$$

$$C_6H_5.CHOH.CH_2.C.H_2.CH_2.C_6H_5$$

Das von oben beschriebenem Kristallbrei abgesaugte Oel wurde im Vaccuum destilliert, und ging hierbei unter 10 mm Druck bei 210—11° über. Eine Verbrennung zeigte, dass sich in geringer Menge nebenher der entsprechende Kohlenwasserstoff gebildet hatte. Es gaben

0,1183 gr Substanz
990 gr CO_2
0,0847 gr H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{16}$	Gefunden:
Mol.-Gew. 208.12	
C = 92,25%	92,00%
H = 7,76%	8,00%

Der Kohlenwasserstoff wäre demnach ein 1,4 Diphenylbuten 1.

Durch Kombination von Phenylpropylmagnesium bromid mit Benzaldehyd, wobei übrigens nicht ein Auftreten des Kohlenwasserstoffes beobachtet wurde, stellte ich mir eine grössere Menge von 1,4 Diphenylbutanol 1 dar, und versuchte daraus durch Wasserabspaltung zum entsprechenden Kohlenwasserstoff zu gelangen.

I. Versuch: 5 gr 1,4 Diphen-butanol 1 wurden mit 20 gr Ameisensäure 8 Stunden lang am Steigrohr gekocht.

II. Versuch: 5 gr Alkohol wurden mit 25 gr Essigsäureanhydrid 8 Stunden zum Sieden erhitzt.

III. Versuch: 5 gr Alkohol und 5 gr frisch geschmolzenes Chlorzink wurden in einem Fraktionierkolben,

dessen Kühlrohr als Rückfluss diente, 5 Stunden lang im Vakuum (12 mm) auf 200° erhitzt.

All diese Versuche sind negativ verlaufen, beim weiteren Verarbeiten zeigte sich, dass eine Wasserabspaltung nicht stattgefunden hatte.

Ueber die Kombination von Phenylpropylmagnesiumbromid mit Acetophenon.

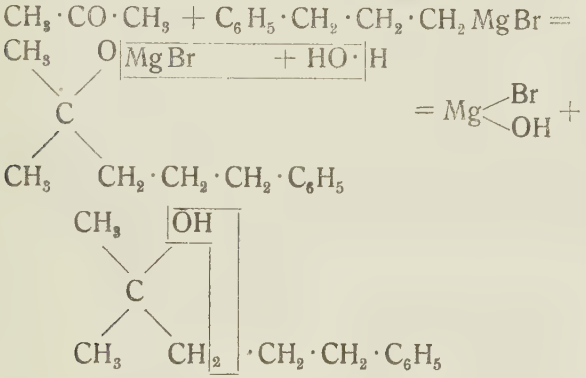
20 gr des Bromides wurden auf 60 gr absoluten Aether und die berechnete Menge Magnesium einwirken gelassen. Die Reaktion verlief sehr flott, und wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Erkalten wurde die berechnete Menge frisch destillierten Acetophenons zufliessen gelassen, wobei jeder Tropfen desselben ein Aufsieden des Aethers bewirkte, und zuletzt eine gelblichweisse Paste gab. Diese wurde unter Rühren mit 15% Chlorammonlösung zersetzt, und der Aether von der wässrigen Schicht, die nochmals extrahiert wurde, getrennt. Der mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete Aether wurde durch Destillation wiedergewonnen, der Rest im Vakuum destilliert.

Bei 50° unter 10 mm Druck erhielt ich als Vorlauf wieder Propylbenzol, bei 190° unter 10 mm destillierte eine grosse Menge eines klaren, fluorescierenden Oeles, über das bis 195° gesammelt, und hierauf viermal fraktioniert wurde. Ich erhielt so eine Fraktion, die bei 193° unter 10 mm Druck konstant siedete, und eine schwachblaue Fluorescenz zeigte. Die Analyse ergab, dass sich ein Kohlenwasserstoff, ein 1 Phenyl-4 Methyl-3,4 penten gebildet hatte. Derselbe hat das specifische Gewicht $d_2^0 = 0{,}9997$ ist in Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol löslich, in Wasser nahezu unlöslich, und hat einen widerlichen Geschmack.

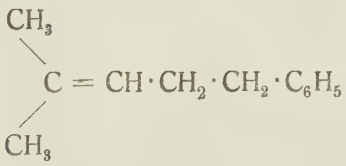
Elementaranalyse: 0,1381 gr Substanz
gaben 0,4648 gr CO_2
0,1025 gr H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{18}$	Gefunden:
Mol.-Gew. 222,13	
C = 91,84%	91,79%
H = 8,16%	8,30%

Der Mechanismus der Reaktion ist folgendermassen zu erklären:



Dies ist ein tertiärer Alkohol, der offenbar leicht Wasser abspaltet, und folgenden Körper liefert:



Ueber die Einwirkung von Zimtaldehyd auf Phenylpropylmagnesiumbromid.

Auf die ätherische Lösung des Grignardschen Salzes wurde die berechnete Menge frisch destillierten Zimtaldehydes einwirken gelassen, wobei eine heftige Reaktion zu bemerken war. Nach Beendigung derselben hatte sich am Boden des Kolbens ein schweres Oel abgesetzt. Es wurde nun mit eiskalter, verdünnter Schwefel-

säure zersetzt, der Aether zwecks Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Aldehydes mit verdünnter Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt, und 24 Stunden lang über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Es destillierte bei 208°—12° unter 11 mm Druck ein grösserer Anteil eines gelben, schweren Oeles über, das nach dreimaligem Fraktionieren als schwach gelb gefärbtes Oel bei 209—10° unter 11 mm Druck überging. Derselbe ist in Aether, Benzol, Chloroform in Alkohol leicht löslich, und Aceton schwerer, in Wasser unlöslich, und riecht etwas nach Zimtaldehyd. Die Elementaranalyse ergab, dass hier ein Kohlenwasserstoff, ein 1,6 Diphenyl-1,4 Hexen vorlag.

Elementaranalyse: 0,2206 gr Substanz
gaben 0,7450 gr CO_2
0,1579 gr H_2O

Berechnet für $C_{18}H_{18}$	Gefunden:
Mol.-Gew. 234,13	
C = 92,26%	92,11%
H = 7,74%	8,00%
d_{20} = 0,9935	
$n_{D_{20}}$ = 1,59896	

Mol.-Ref. Ber. (8F) 77,616
„ „ Gef.: 80,51
Σ_D Ber: 33,153
„ Gef.: 34,39

Die Konstitution des Kohlenwasserstoffs geht dadurch mit Sicherheit hervor, dass er leicht ein Tetrabromid liefert.

Tetrabromid.

Der Kohlenwasserstoff wurde in alkholfreiem, absolut trockenem Chloroform gelöst, und unter Eiskühlung tropfenweise mit 4 Atomgewichten Brom, das ebenfalls in Chloroform gelöst war, versetzt. Erst gegen

Ende der Operation färbte sich die Flüssigkeit rot, und dabei entwich etwas Bromwasserstoff. Das Lösungsmittel wurde im Vacuumexsikkator verdampft, und der weisse Rückstand mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, woraus es sich in rein weissen Drusen abschied. Smp. 128°.

Analyse (Brombestimmung)

0,1125 gr Substanz gaben
0,1526 gr AgBr

Berechnet für $C_{18}H_{18}Br_4$	Gefunden:
Mol.-Gew. 553,97	
Br = 57,73%	57,71%

Die Einwirkung des Zimtaldehyd auf das Phenylpropylmagnesiumbromid kann nach der Gleichung erklärt werden:

$$C_6H_5CH = CH \cdot CHO + C_6H_5CH_2CH_2CH_2MgBr =$$

$$C_6H_5CH = CH \cdot C \begin{cases} H \\ -O\boxed{Mg\,Br + HO}H = \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{cases} =$$

$$Mg\begin{cases} Br \\ OH \end{cases} + C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH \cdot \boxed{OH \cdot \underset{2}{\underline{CH}}} \cdot CH_2 \cdot CH_2C_6H_5$$

dies ist ein sekundärer Alkohol, der in angedeuteter Weise Wasser abspaltet und folgenden Körper liefert.

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

Ueber die Anlagerung von Menthon an Phenylpropylmagnesiumbromid.

Dieselbe geschah nicht in der energischen Weise wie die des Acetophenons, vielmehr schien sie etwas träge. Es wurde daher, nachdem die berechnete Menge Menthon eingetragen war, der Kolbeninhalt noch ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, und nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt mit 15% eiskalter Schwefelsäure zer-

setzt, und der Aether abgehoben; Die wässrige Lösung wurde nochmals mit Aether extrahiert, und die ätherische Lösung über geglühtem Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und vom Lösungsmittel abdestilliert, das gelblich gefärbte Residuum einer Vakuumdestillation unterworfen.

Bei 53° unter 12 mm Druck ging Propylbenzol über, bei 100° destillierte unverändertes Menthon über, und bei 198—202° unter 12 mm ein ziemlich schweres, schwach gelblich gefärbtes Oel, das nach viermaligem Fraktionieren bei 200° und 12 mm Druck konstant siedete. Der Kohlenwasserstoff, denn ein solcher lag laut Analyse vor, ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich.

Elementaranalyse: 0,0828 gr Substanz
gaben 0,2704 gr CO_2
0,0831 gr H_2O

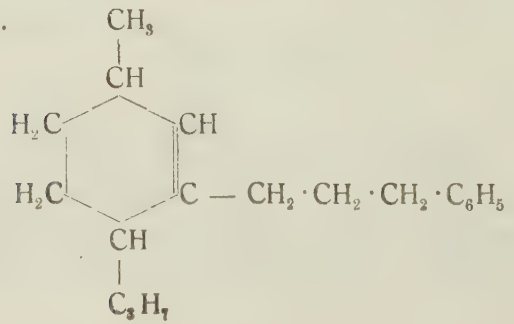
Berechnet für $C_{19}H_{28}$	
Mol.-Gew. 256,21	Gefunden:
C = 88,99%	89,0 %
H = 11,01%	11,21%

Der Körper hat folgende physikalische Konstanten:

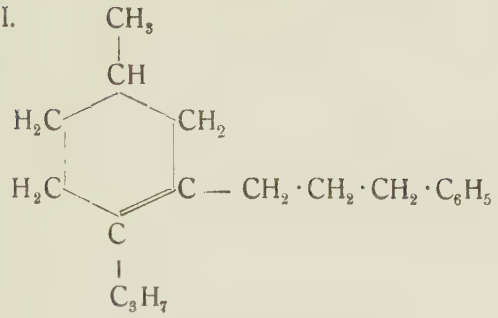
$d_{20} = 0{,}9301$ $\quad \alpha_{D_{20}} = +\ 0{,}15°$
$n_{D_{20}} = 1{,}52004$ $\quad [\alpha]_{D\,20} = +\ 1{,}605°$
Mol.-Refr. (4F) ber: 83,78 $\quad \Sigma_D = 32{,}685$
„ „ gef.: 83,75 $\quad \Sigma_D = 32{,}702$

Der Mechanismus der Reaktion ist so verlaufen, dass dem Körper die Formel I oder II zukommt:

I.



II.



Es muss der Zukunft vorbehalten bleiben zu entscheiden welche Formel richtig ist.

Schlussbemerkung.

I.

Die vergleichenden Beobachtungen, die ich bei der Kondensation des gleichen Aldehydes mit γ-Pikolin, α-α′-Lutidin und α-γ-α′ Collidin machen konnte, möchte ich im folgenden kurz zusammenfassen:

1. Die Reaktionsfähigkeit der Alkylpyridine steigt mit der Anzahl der Alkylgruppen, und zwar ist die α-ständige bedeutend reaktionsfähiger als die in γ-Stellung befindliche Methylgruppe.

2. Sowohl beim α-α′-Lutidin als auch beim α-γ-α′ Kollidin ist nicht nur die α- sondern auch die α′ ständige Methylgruppe reaktionsfähig.

3. Die Schmelzpunkte der Kondensationsprodukte fallen im allgemeinen mit der Grösse des Moleküls; ebenso verhält sich ihre Basicität.

4. Durch Kondensation der Alkylpyridine mit geeigneten Aldehyden und Säureanhydriden ist es möglich brauchbare Farbstoffe darzustellen, der technischen Verwendung derselben steht jedoch der hohe Preis der Ausgangsmaterialien entgegen.

II.

1. ω-Bromstyrol verhält sich gegen Magnesium in ätherischer Lösung grösstenteils normal, nur ein kleiner Teil der Magnesiumhalogenverbindung reagiert mit einem

zweiten Mol. ω-Bromstyrol unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes des Diphenylbutadiëns.

2. 1 Phenyl-3-brompropan der Grignard'schen Reaction unterworfen gibt ein normales Grignard'sches Salz. Behandelt man dasselbe mit trockener Kohlensäure, so gelangt man leicht zur γ-Phenylbuttersäure, durch Anlagerung von Aldehyden und Ketonen zu dem entsprechen-Alkohol oder Kohlenwasserstoff.

Zusammenstellung.

der neu dargestellten und beschriebenen Körper:

1. 4-γ-Pyridyl-1-phenyl-butadien.
2. 4-[α′-Methyl-γ-pyridyl]-1-phenyl-butadien.
3. 4-[α′,γ-Dimethyl-α-pyridyl]-1-phenyl-butadien.
4. p-Methoxy-γ-stilbazol.
5. p-Methoxy-α′-methyl-α-stilbazol.
6. Dihydro-p-Methoxy-α′methyl-α-stilbazol.
7. α, α′-Bis-p-Methoxystyrylpyridin.
8. p.-Methoxy-α′,γ-dimethyl-α-stilbazol.
9. γ-Methyl-α, α′-bis-p-methoxystyrylpyridin.
10. ω-Styrolmagnesiumbromid.
11. 1,4-Diphenylbutadiën.
12. Neue Synthese der γ-Phenylbuttersäure.
13. Propylbenzol.
14. 1-Phenyl-3-chlorpropan und seine Magnesiumverbindung.
15. 1-Phenyl-3-brompropan.
16. 1,4-Diphenyl-butanol-1.
17. 1,4-Diphenyl-buten-1.
18. 1-Phenyl-4-Methyl-3,4-penten.
19. 1,6-Diphenyl-1,4-Hexen und sein Tetrabromid.
20. Anlagerungsprodukt von Menthon an Penylpropylmagnesiumbromid.

Lebenslauf.

Am 24. April 1885 wurde ich, Heinrich, Richard Proske, katholischer Konfession, zu Lipine, Kreis Beuthen (Oberschlesien) geboren, als Sohn des Schneidemühlenverwalters Heinrich Proske und seiner verstorbenen Ehefrau Agnes geb. Golutzky.

Von meinem sechsten Jahre an besuchte ich die simultane Werkschule meiner Heimat, die ich später mit der Kgl. Realschule zu Königshütte vertauschte, und nach bestandener Reifeprüfung Oktober 1903 verliess, um Metallhüttenkunde zu studieren. Da hierzu der Nachweis einer längeren, praktischen Tätigkeit notwendig ist, war ich von November 1903 bis Oktober 1904 als Hüttenpraktikant auf den Werken der Schlesischen Aktiengesellschaft für Bergbau- und Zinkhüttenbetrieb zu Lipine beschäftigt, wo ich den Bau und Betrieb der Zinkblende-Röstöfen, die Fabrikation von Schwefelsäure, den Bau und Betrieb der Zinköfen sowie deren Nebenanlagen kennen gelernt, und in den einzelnen Betriebszweigen als Arbeiter selbständig mitgearbeitet habe.

Im Wintersemester 1904/5 studierte ich Metallhüttenkunde an der Kgl. Bergakadamie zu Berlin, im S. S. 1905 wurde ich an der Universität Breslau immatrikuliert, wo ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie widmete. Hier bestand ich auch das chemische Verbandsexamen, und versuchte Ostern 1907 die Reifeprüfung an der Oberrealschule zu Beuthen O.S.

als Extraneer abzulegen, reussierte jedoch nicht im mündlichen Examen. Hierauf arbeitete ich ein Semester organisch-präparativ, und führte dann eine mir von Herrn Prof. Dr. F. B. Ahrens übertragene Doktorarbeit, Teil I vorliegender, aus. Ostern 1909 liess ich mich exmatrikulieren. Im S. S. 1909 baute ich meine Doktorarbeit privatim weiter aus, und bezog im W. S. 1909/10 die Universität Basel, wo ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe meine Studien abschloss.

Ich besuchte die Praktika und Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Berlin: Brelow, Pufahl, Scheibe, Stavenhagen, Starke, Wahnschaffe, Wölbling.

In Breslau: Abegg†, Ahrens, Baumgartner, Ehrenberg, Frech, Ladenburg, Löffler†, Lummer.

In Basel: A. Hagenbach, Joël, Nietzki, Rupe, C. Schmidt.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich meinen verbindlichsten Dank.